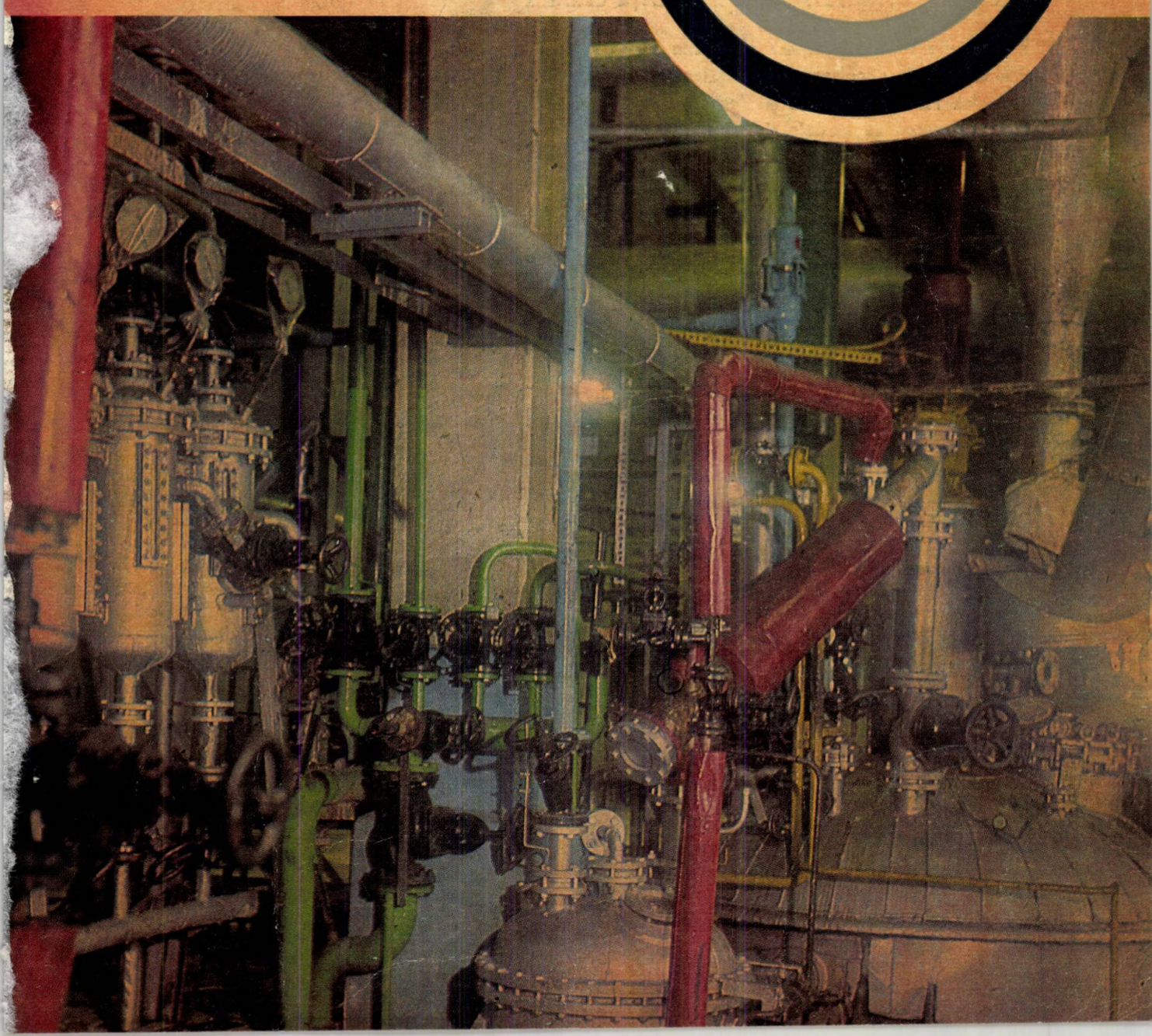
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1982
vol. 33 pag. 593—696
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (7) 593—696 (1982)

7



centrul de calcul al industriei chimice

BUCUREȘTI — Splaiul Independenței Nr. 202 A • Sector 6 • Telefon: 49 79 15

CENTRUL DE CALCUL AL INDUSTRIEI CHIMICE EXECUTĂ LUCRĂRI DE INFORMATICĂ ÎN DOMENIILE:

• CERCETARE-PROIECTARE DE INSTALAȚII CHIMICE

- calcule tehnico-științifice complexe
- calcule de simulare a instalațiilor chimice complexe și a proceselor și operațiilor unitare
- elaborarea de modele și algoritmi pentru calcule din ingineria chimică
- elaborarea de modele și algoritmi pentru calculul proprietăților fizico-chimice a substanțelor pure și amestecurilor
- lucrări de desen automat a documentațiilor grafice
- o gamă largă de aplicații informatice pentru dimensionarea pe calculator a echipamentelor tehnologice

• CONDUCERE ECONOMICĂ

- analize de sistem, proiecte de aplicații informatice și prestări de servicii de informatică în domeniile conducerii producției, planificării, investițiilor, financiar-contabile, aprovizionare-desfacere, personal etc.
- proiecte privind organizarea și funcționarea centrelor de calcul

• CONDUCERE COMPLEXĂ A PROCESELOR LOGICE

- studii de proces și documentație tehnico-economică pentru conducerea cu echipamente de calcul a proceselor tehnologice din industria chimică
- programe de bază și aplicative pentru echipamente de calcul destinate conducerii proceselor
- elaborarea de modele și algoritmi de conducere a proceselor
- implementarea programelor la beneficiar
- asistența tehnică și pregătirea personalului pentru montaj, punerea în funcțiune și exploatarea sistemelor de calcul pentru conducerea proceselor tehnologice

• PRELUCRARE DE DATE PE CALCULATOR

- Sisteme de calcul Felix C 512 și Coral 4011

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1982
vol. 33 pag. 593—696
Chem. Abstr.
RCBUAU 33 (7) 593—696 (1982)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

M. IOVU, L. MURGU, C. BURA şi M. GHEORGHIŞOR
Studiul farmacodinamic experimental al unor noi aminoacetarilide şi fenoxiacetarilide 601

E. DRĂGUŞIN, M. IONESCU, M. CÂRSTEA, G. MARINICĂ şi B. BADER
Aspecte privind obţinerea unor erbicide metiltioalchil-amino-s-triazinice 605

V. URSU, T. ROBU şi M. VASILESCU
Studii asupra emisiei de fluorescenţă a halofosfatului de calciu dublu activat 609

A. SZABO, V. PÎRVULESCU şi F. BLEJOIU
Influenţa presiunii de tabletare asupra parametrilor ce caracterizează structura poroasă a catalizatorilor 613

D. GEANĂ, E. SĂLCIANU şi E. PINCOVSCHI
Metodă matriceală de calcul al funcţiilor termodinamice standard în sisteme multicomponente 619

R. MIHAIL şi S. HANŢ
Aplicarea algoritmului Gear la simularea proceselor radicalice 625

A. CUTCUTACHE
Calculul bilanţurilor energetice prin simularea funcţionării sistemelor tehnologice chimice 634

S. SÂRBU
Studiul elementului automatizat în reglarea automată, cu aplicaţii în cercetare 640

J. SAUCIUC
Analiza fluorimetrică a soluţiilor cu absorbanţă ridicată 645

N. PALIBRODA, A. PAMULA, I. CHIRTOC, L. STOICA, C. BÂZU, E. CALMAN, J. HERŞCOVICI şi M. OPREA
Determinări de structură la componenţii conţinuţi în subprodusele obţinute la producerea izoprenului prin metoda Prins 650

V. ILIE, R. BULĂCEANU şi R. BORDEIANU
Aspecte ale caracterizării bloccopolimerilor butadien-stirenici utilizînd tehnica cromatografiei de lichide prin penetraţie 654

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, I. TĂNASE şi N. TOTIR
Determinarea urmelor de staniu prin voltametrie de stripping anodic 661

A. LUPU şi V. ZELINCU
Alcooli acetilenici inhibitori de coroziune în procesul de acidizare a sondelor 664

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB şi M. STRETCU
Comportarea la coroziune în mediu marin a unor protecţii realizate din chituri indigene. II. 668

V. V. JINESCU şi N. TEODORESCU
Construcţia şi calculul îmbinărilor cu fianşe. III. 671

SCURTE COMUNICĂRI

A. ANTONIU, P. SPACU, C. GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU şi M. CONSTANTINESCU
Combinaţii complexe mixte ale Ni(III). 677

Brevete 653 • Cronică 596, 612, 633 • Documentare 687 • Noutăţi pe meridiane 679 • Recenzii 618, 624, 639, 660

Coperta: Întreprinderea „Policolor" — Bucureşti. Aspect interior

CONTENTS

M. IOVU, L. MURGU, C. BURA, M. GHEORGHIŞOR
Experimental Pharmacodynamic Study of Some New Amioacetarylides and Phenoxyacetarylides 601

E. DRĂGUŞIN, M. IONESCU, M. CÂRSTEA, G. MARINICĂ, B. BADER
Aspects of the Synthesis of Some Methylthioalkyl-amino-*s*-triazine Heribicides 605

V. URSU, T. ROBU, M. VABSILESCU
Study of the Fluorescent Emission of the Double Activated Calcium Halophosphate 609

A. SZABO, V. PÎRVULESCU, F. BLEJOIU
Influence of the Tabletting Pressure on the Parameters which Characterize the Catalyst Porous Structure 613

D. GEANĂ, E. SĂLCIANU, E. PINCOVSCHI
Matrix Calculus Method for the Standard Thermodynamic Functions in Multicomponent Systems 619

R. MIHAIL, S. HANŢ
Application of the Gear Algorithm to the Radicalic Processes Simulation 625

A. CUTCUTACHE
Calculus of Energy Balances by the Simulation of the Chemical Technological Systems Operation 634

S. SĂRBU
Studii of the Automatized Element Used in the Automatic Control Applied to the Research Work 640

J. SAUCIUC
Fluorimeric Analysis of High Absorbance Solutions 645

N. PALIBRODA, A. PAMULA, I. CHIRTOC, L. STOICA, C. BÂZU
E. CALMAN, J. HERŞOVICI, M. OPREA
Structure Determinations of the Compounds Contained in the By-products Resulting from the Isoprene Manufacturing by the Prins Method 650

V. ILIE, R. BULĂCEANU, R. BORDEIANU
Aspects of the Butadiene-styrene Block Copolymers Characterization by Gel Permeation Chromatography 654

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, I. TĂNASE, N. TOTIR
Determination of Tin Traces by Anodic Stripping Voltametry 661

A. LUPU, V. ZELINCU
Corrosion Inhibiting Acetylenic Alcohols Used in the Acidization of Wells 664

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Corrosion Behaviour of Some Protections Made of Indigenous Putties in Sea Medium. II 668

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU
Construction and Calculus of Flange Joints. III 671

BRIEF REPORTS

A. ANTONIU, P. SPACU, C. GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU, M. CONSTANTINESCU
Complex Mixed Combinations of Ni(III) 677

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: „Policolor" Plant—Bucharest. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, Л. МУРГУ, К. БУРА М. ГЕОРГИШОР
Экспериментальное фармакодинамическое изучение новых аминоацетарилидов и феноксиацетарилидов 601

Е. ДРЭГУШИН, М. ИОНЕСКУ, М. КЫРСТЯ, Г. МАРИНИКЭ, Б. БАДЕР
Аспекты получения некоторых метилтиоалкил-амино-с-триазинных гербицидов 605

В. УРСУ, Т. РОБУ, М. ВАСИЛЕСКУ
Исследования флуоресцирующего излучения двухкратного активированного галофосфата кальция 609

А. САБО, В. ПЫРВУЛЕСКУ, Ф. БЛЭЖОЮ
Влияние давления таблетирования на параметры, характеризующие пористую структуру катализаторов 613

Д. ДЖАНЭ, Е. СЭЛЧАНУ, Е. ПИНКОВСКИ
Матричный метод расчета стандартных термодинамических функций в многокомпонентной системе 619

Р. МИХАЙЛ, С. ХАНЦ
Применение алгоритма GEAR при симулировании радикальных процессов 625

А. КУТКУТАКЕ
Расчет энергетических балансов симулированием работы химических технологических систем 634

С. СЫРБУ
Изучение автоматизированного элемента в автоматическом управлении — применение в исследовательской области 640

Ж. САУЧУК
Флуориметрический анализ растворов с повышенной абсорбционоспособностью 645

Н. ПАЛИБРОДА, А. ПАМУЛА, И. КИРТОК, Л. СТОЙКА, К. БЫЗУ
Е. КАЛМАН, Ж. ХЕРШКОВИЧ, М. ОПРЯ
Определение структуры соединений, содержащихся в побочных продуктах, образующихся при получении изопрена 650

В. ИЛИЕ, Р. БУЛЭЧАНУ, Р. БОРДЕЯНУ
Аспекты характеристики бутадиен — стирольных блоксополимеров с применением гель-проникающей хроматографии в жидкой фазе 654

С. МАРКИДАН, И. ВАРТИРЕС, И. ТЭНАСЕ, Н. ТОТИР
Определение следов олова вольтаметрией анодного стриппинга 661

А. ЛУПУ, В. ЗЕЛИНКУ
Ацетиленовые спирты — ингибиторы коррозии в процессе кислотной обработки нефтяных скважин 664

О. РАДОВИЧ, Е. ВАСИЛЕСКУ, П. ДРОБ, М. СТРЕТКУ.
Коррозии в морской среде некоторых защитныа покрытий из замазок собственного производств'х II 668

В. В. ЖИНЕСКУ, Н. ТЕОДОРЕСКУ.
Конструкция и расчет фланцевых соединений III 671

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. АНТОНИУ, П. СПАКУ, К. ГЕОРГЕИУ, О. КОНСТАНТИНЕСКУ М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Смешанные комплексные соединения Ni(III) 677

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei. nr. 139, C. P. 12-202, România
ОБЛОЖКА: Предприятие „Поликолор" — Вухарест. Внутрении вид.

INHALT

M. IOVU, L. MURGU, C. BURA, M. GHEORGHIŞOR
Pharmakodynamische Untersuchung einiger neuer Aminoazetarilide und Phenoxyazetarilide., exprimentelle 601

E. DRĂGUŞIN, M. IONESCU, M. CÂRSTEA, G. MARINICĂ, B. BADER
Aspekte betreffend die Herstellung einiger Methylthioalkylamino-*s*-triazinischer Herbizide 605

V. URSU, T. ROBU, M. VASILESCU
Studien zur Fluoreszenzemission des doppelt aktivierten Kalziumhalophosphats 609

A. SZABO, V. PÎRVULESCU, F. BLEJOIU
Einfluss des Tablettierungsdruckes auf die für die Porenstruktur der Katalysatoren kennzeichnenden Parameter 613

D. GEANĂ, E. SĂLCIANU, E. PINCOVSCHI
Matrizenmethode zur Berechnung der thermodynamischen Standardfunktionen in Mehrkomponentensystemen 619

R. MIHAIL, S. HANŢ
Anwendung des Gear Algorithmus bei der Simulation radikalischer Prozesse 625

A. CUTCUTACHE
Berechnung der energetischen Bilanzen durch Simulation des Betriebs technologischer chemischer Systeme 634

S. SĂRBU
Unterôuchung des antomatisierten Elements in der automatischen Regelung, mit Anwendungen in der Forschung 640

J. SAUCIUC
Fluorimetrische Analyse der Lösungen mit hoher Absorbanz 645

N. PALIBRODA, A. PAMULA, I. CHIRTOC, L. STOICA, C. BĂZU, E. CALMAN, J. HERSCOVICI, M. OPREA
Strukturbestimmungen bei Verbindungen aus den bei der Herstellung des Isoprens durch die Prins – Methode anfallenden Nebenprodukten 650

V. ILIE, R. BULĂCEANU, R. BORDEIANU
Aspekte der Kennzeichnung der Butadien-Styrol-Blockmischpolymere unter Anwendung der Penetrationsflüssigkeitschromatographie 654

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, I. TĂNASE, N. TOTIR
Bestimmung der Zinnspuren durch anodische Strippingvoltametrie 661

A. LUPU, V. ZELINCU
Azetylenalkohole γ – Korrosionshemmstoffe bei der Säurebehandlung der Bohrungen 664

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Korrosionsverhalten einiger aus einheimischen Kitten gefertigter Schutzschichten im Meereswassenmedium II 668

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU
Bau und Berechnung der Flanschverbindungen, III 671

KURZFASSUNGEN

A. ANTONIU, P. SPACU, C. GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU, M. CONSTANTINESCU
Mischkomplexverbindungen des Ni(III) 677

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P: 12—202, România

TITELBILD: Der Betrieb „Policolor" – Bukarest. Innensicht

SOMMAIRE

M. IOVU, L. MURGU, C. BURA, M. GHEORGHIŞOR
Etude pharmacodynamique experimenté de quelques nouvelles aminoacétarylides et phénoxyacétarylides 601

E. DRĂGUŞIN, M. IONESCU, M. CÂRSTEA, G. MARINICĂ, B. BADER
Aspects concernant l'obtention de quelques herbicides méthylthioalkyl-amino-*s*-triaziniques 605

V. URSU, T. ROBU, M. VASILESCU
Etudes sur l'emission de fluorescence du halophosphate de calcium doublement activé 609

A. SZABO, V. PÎRVULESCU, F. BLEJOIU
Influence de la pression de pastillage sur les paramètres qui caractérisent la structure poreuse des catalyseurs 613

D. GEANĂ, E. SĂLCIANU, E. PINCOVSCHI
Méthode de matrice du calcul des fonctions thermodynamiques standard en systèmes multicomposants 619

R. MIHAIL, S. HANŢ
Application de l'algorithme Gear à la simulation des processus radicaliques 625

A. CUTCUTACHE
Calcul des bilans énergétiques par simulation du fonctionnement des systèmes technologiques chimiques 634

S. SĂRBU
L'étude de l'élement automatisé au réglage automatique avec applications dans la recherche 640

J. SAUCIUC
Analyse fluorimétrique des solutions à haute absorbabilité 645

N. PALIBRODA, A. PAMULA, I. CHIRTOC, L. STOICA, C. BĂZU, E. CALMAN, J. HERŞCOVICI, M. OPREA
Déterminations de structure aux composés contenus aux sous-produits obtenus à la production de l'isoprène par la méthode Prins 650

V. ILIE, R. BULĂCEANU, R. BORDEIANU
Aspects de la caractérisation des bloc-copolymères butadiènestyréniques utilisant la technique de la chronatographie de liquides par pénétration 654

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, I. TĂNASE, N. TOTIR
Détermination des traces d'étain par voltamétrie de stripping anodique 661

A. LUPU, V. ZELINCU
Alcools acétyléniques inhibiteurs de corrosion au processus d'acidification des sondes 664

O. RADOVICI, E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Comportament à la corrosion en milieu marin de quelques protections réalisées en mastiques à reboucher indigènes. II 668

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU
Construction et calcul des joints à brides. III 671

BREVES COMMUNICATIONS

A. ANTONIU, P. SPACU, C. GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU, M. CONSTANTINESCU
Combinaisons complexes mixtes du Ni(III) 677

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: L'usine „Policolor" – Bucarest. Aspect intérieur.

cronică

Simpozion științific „Protecția ecosistemelor și folosirea rațională a erbicidelor"

Craiova, 4—5 iunie 1982

În zilele de 4 și 5 iunie 1982 a avut loc la Craiova Simpozionul științific „Protecția ecosistemelor și folosirea rațională a erbicidelor", organizat de Universitatea din Craiova, Institutul agronomic „Nicolae Bălcescu" — București, Comisia națională a R.S.R. pentru UNESCO, Comisia județeană Dolj pentru protecția mediului înconjurător, Direcția generală pentru agricultură și industria alimentară a județului Dolj, Comitetul județean Dolj pentru cultură și educație socialistă, Casa personalului didactic al județului Dolj și Subcomisia pentru ocrotirea naturii a Olteniei.

La lucrări, care s-au desfășurat sub președenția tovarășului prof. dr. ing. Ion Ceaușescu, vicepreședinte al Comitetului de Stat al Planificării, au participat o seamă de personalități științifice și culturale, activiști cu munci de răspundere din instituții centrale și locale, specialiști din institute de învățămînt superior, Academia R.S.R., institute de cercetare, întreprinderi industriale și agricole etc.

Simpozionul a demonstrat faptul că ecologia trebuie înțeleasă ca știință a ecosistemelor. Cercetarea complexă a ecosistemului, pentru a se determina fluxul de energie, de materie și de informație care îl străbate, precum și căile de optimizare a acestuia, constituie obiectivul științific urmărit de ecologie, obiectiv ce prezintă interes atît sub aspectul cunoașterii, cît și al eficienței economice.

Depășind etapa de început, cînd ecologia se reducea doar la „relația cu mediul", comunicările au scos în evidență cercetările în acest domeniu și implicațiile acesteia în ceea ce privește relația dintre mediu și societate, prin analiza sistemică, pentru a sublinia necesitatea protecției mediului, problemă vitală pentru toți cetățenii Terrei.

Dintre comunicările prezentate în ședința plenară au reținut atenția:

— „Activitatea de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică în domeniul protecției mediului înconjurător" — Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie;

— „Rolul actual și de perspectivă al industriei construcțiilor de mașini în protecția ecosistemelor" — Ion Avram, ministrul industriei construcțiilor de mașini;

— „Gospodărirea apelor, domeniu multi- și interdisciplinar" — Ion Iliescu, președintele Comitetului de Stat al Apelor;

— Folosirea rațională a erbicidelor — conf. dr. ing. Constantin Pintilie și dr. Dan Șchiopu, Institutul agronomic „Nicolae Bălcescu", București;

— „Stadiul actual și de perspectivă al producerii îngrășămintelor, pesticidelor și produselor chimice de uz veterinar" — Justin Rogoz, adjunct al ministrului industriei chimice;

— „Constrîngeri și deschideri în agricultura contemporană" — prof. dr. ing. Ioan Puia, dr. Viorel Soran, Institutul agronomic „Dr. P. Groza", Cluj-Napoca;

— „Grija pentru mediu și responsabilitatea oamenilor de știință" — dr. Alexandru Ionescu, Institutul de cercetări pentru cultura cerealelor și plantelor tehnice, Fundulea.

Pe secții, ședințele s-au desfășurat pe următoarele 4 profiluri: Folosirea rațională a erbicidelor și combaterea buruienilor din culturile de cîmp; Folosirea rațională a erbicidelor și combaterea buruienilor în culturile horticole; Cercetări privind influența reziduurilor de erbicide în sol, plante și animale; Protecția ecosistemelor.

În afara acestor ședințe pe secții, au mai fost organizate dezbateri pe temele: Ecologia și protecția mediului înconjurător; Sănătatea și protecția mediului înconjurător; Protecția mediului și cultura; Progresele tehnice și protecția mediului; Responsabilitatea oamenilor de știință din lumea contemporană.

Alte dezbateri, transformate în demonstrații practice, care au avut loc la diferite stațiuni de cercetare, s-au referit la: folosirea erbicidelor la culturile agricole în regim irigat și neirigat; valorificarea agricolă a haldelor de cenușă; valorificarea erbicidelor la plante legumicole; protecția ecosistemelor agricole și folosirea rațională a erbicidelor la culturile agricole și horticole de pe nisipurile din Sudul Olteniei.

Dezbaterile au scos în evidență interesul deosebit manifestat de specialiști față de problemele actuale ale ecologiei, problema mediului fiind considerată ca parte componentă a calității vieții. Noua ecologie, într-o strînsă interdependență cu noi științe „de graniță" desprinse din disciplinele clasice, a atras atenția asupra ecologiei ca știință și asupra necesității protecției și folosirii raționale a mediului ambiant.

În prima zi a simpozionului, la „Casa Cărții" din Craiova au fost prezentate volumele editate cu ocazia simpozionului:

— Ecologie și protecția ecosistemelor, apărut sub redacția dr. Alexandru Ionescu și prof. univ. dr. Grigore Sorop.

— Folosirea rațională a erbicidelor, sub coordonarea științifică a prof. dr. ing. Ion Ceaușescu, conf. dr. ing. C. Pintilie, dr. ing. N. Șarpe, prof. dr. doc. șt. ing. L. Pop.

Prezentarea făcută de specialiști de prestigiu (prof. dr. Bogdan Bobîrnac, dr. Alexandru Ionescu, dr. Constantin Maximilian, prof. dr. Eugeniu Niculescu-Mizil, prof. dr. Ioan Puia) a scos în evidență actualitatea problemelor tratate subliniind în conjunctura actuală corelația dintre problemele mediului și problemele păcii, pentru care pot fi găsite soluții numai cu înțelegerea întregii societăți.

În sens larg, volumele pot fi considerate o demonstrație științifică în folosul protecției naturii, un apel fundamentat la conștiință și civilizație; etica profesională trebuie să caracterizeze pe toți cei care prin natura ocupațiilor curente ar putea să altereze calitatea mediului înconjurător. Se impune folosirea erbicidelor rațional (nici excluse, dar nici folosite abuziv) și numai în complex cu toate metodele agrofitotehnice de combatere integrală a buruienilor. Chimiștii trebuie să găsească produse cu efect poluant cît mai scăzut, prin caracteristicile substanței active, prin impuritățile care o însoțesc în produsul, comercial și prin produsele de metabolizare rezultate. De asemenea, toxicologii au cîmp larg de activitate și în același timp obligația de a preveni efectele nedorite. În felul acesta se va putea răspunde sarcinilor trasate de Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român privind creșterea producției din sectorul agricol și realizarea unei noi calități a vieții.

ARIADNA GHEORGHIU

Trăim în epoca celei mai grandioase evoluții a științei, ale cărei realizări au condus omenirea pe culmi de progres și civilizație. Din păcate, acestea nu sînt folosite întrutotul pentru binele și fericirea omului, pentru bunăstarea popoarelor, multe dintre ele fiind angajate în creșterea puterii militare, a capacității de distrugere, ceea ce duce la sporirea încordării internaționale.

În împrejurările de acum, în care cursa înarmărilor atinge cote fără precedent, Mesajul președintelui Republicii Socialiste România, Nicolae Ceaușescu, adresat participanților la simpozionul internațional „Oamenii de știință și pacea", care a avut loc în septembrie 1981, se înscrie tot mai mult în actualitate cu o vie și stringentă semnificație: cuceririle geniului uman să nu mai slujească fabricării armelor nimicitoare, ci progresului și bunăstării popoarelor.

Mesajul președintelui, apelul participanților la simpozion subliniază rolul deosebit de important pe care îl au în prezent și îl vor avea de acum înainte oamenii de știință de pretutindeni în lupta activă pentru pace, pentru făurirea unei lumi mai drepte și mai bune.

Iată de ce în momentul în care acțiunile de luptă pentru pace iau în țara noastră o amploare deosebită, socotim necesar să publicăm aceste documente de excepțională însemnătate, mărturie a grijii României socialiste, a președintelui său pentru pacea lumii.

MESAJUL
președintelui Republicii Socialiste România, NICOLAE CEAUȘESCU,
adresat participanților la simpozionul internațional „Oamenii de știință și pacea"

Am deosebita plăcere să vă adresez, dumneavoastră, participanților la simpozionul „Oamenii de știință și pacea" ce se deschide astăzi în București — personalități de seamă ale științei și tehnicii contemporane —, un salut cordial și urări de succes în desfășurarea lucrărilor reuniunii, astfel încît ea să dea un impuls luptei forțelor înaintate de pretutindeni pentru progres și pace în lume.

Republica Socialistă România acordă o importanță de prim ordin activității științifice, pune cuceririle științei și culturii la baza a însăși construcției orînduirii noi, socialiste, apreciind că acestea constituie un factor fundamental al progresului și civilizației.

Trăim epoca celui mai mare avînt al gîndirii științifice cunoscut de omenire de-a lungul mileniilor, a celei mai grandioase revoluții tehnico-științifice, marcată de descoperiri epocale ce au schimbat și schimbă radical reprezentările omului despre natură și societate, despre univers, influențează toate laturile existenței umane.

Asistăm, sub directa înrîurire a științei, la modificarea continuă a condițiilor producției materiale, la stăpînirea tainelor materiei și valorificarea tot mai eficientă a bogățiilor naturii, la sporirea capacității creatoare a popoarelor. Atît în sfera perfecționării forțelor de producție ale societății, cît și a gîndirii și creației spirituale, nici o națiune nu se mai poate dezvolta fără aportul științei și tehnicii înaintate, viitorul omenirii însuși nu mai poate fi conceput în afara marilor cuceriri ale gîndirii științifice.

Trebuie să spunem însă deschis că multe din marile descoperiri ale cercetării științifice și creației tehnice sînt folosite astăzi pentru producerea celor mai sofisticate arme de distrugere în masă, începînd cu arma atomică. În lume are loc o accentuare deosebit de îngrijorătoare a cursei înarmărilor, acumularea de arsenale militare în stare să distrugă întreaga planetă, să pună în pericol însăși viața umanității. Asistăm la agravarea încordării pe arena mondială, ca rezultat al politicii imperialiste de dominație, forță și dictat, se manifestă cu putere tendința de consolidare și reîmpărțire a zonelor de influență, se ascut contradicțiile între state și grupări de state.

În același timp, în lume se afirmă tot mai puternic voința popoarelor de a trăi libere, de a se dezvolta de sine stătător, de a pune cu desăvîrșire capăt colonialismului și neocolonialismului, oricăror forme de asuprire, de a asigura înnoirea democratică, progresistă a societății, bunăstarea maselor largi muncitoare, de a instaura pe arena mondială relații cu adevărat noi, de egalitate deplină între țări, de destindere, colaborare și pace.

România socialistă acționează cu toată hotărîrea pentru dezvoltarea relațiilor cu toate statele, fără deosebire de orînduire socială. Așezăm la baza relațiilor cu toate țările principiile deplinei egalități în drepturi, respectului neabătut al inde-

pendenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne, renunțării la forță și la amenințarea cu forța. Considerăm că trebuie să se facă totul pentru oprirea agravării situației mondiale, pentru soluționarea tuturor problemelor dintre state numai pe calea tratativelor, pentru reluarea și continuarea politicii de destindere și pace.

În actualele împrejurări internaționale grave, oamenilor de știință le revine o uriașă răspundere față de prezentul și viitorul omenirii. Nimeni nu cunoaște mai bine decît savanții, cercetătorii, forța de distrugere a armelor moderne, pericolul pe care îl reprezintă continuarea cursei înarmărilor pentru cauza civilizației, pentru securitatea popoarelor, pentru însăși viața omenirii.

Astăzi se pune problema de conștiință, de a alege între politica de intensificare a cursei înarmărilor, de producere de noi arme nucleare de distrugere în masă — și politica de dezarmare, de destindere și pace.

Nu poate exista o cale de mijloc!

Este evident că oamenii de știință, care înțeleg foarte bine forța de distrugere a armelor și, în primul rînd, a armamentelor nucleare, nu pot fi decît de partea politicii de dezarmare și de pace.

Iată de ce, mai mult ca oricînd, oamenii de știință au înalta îndatorire de a-și ridica glasul hotărît și de a face totul pentru ca minunatele cuceriri ale geniului uman să nu mai slujească fabricării armelor de nimicire în masă, pregătirilor de război, politicii de agresiune, de forță și dominație. Menirea cea mai nobilă a savanților, a cercetătorilor din toate domeniile și de pretutindeni, este de a face ca întregul potențial al științei și tehnicii contemporane să fie consacrat progresului, bunăstării, libertății și independenței popoarelor, asigurării dreptului suprem al oamenilor la viață, la pace.

Este necesar să se acționeze cu cea mai mare energie și hotărîre pentru oprirea cursei înarmărilor, pentru dezarmare și, în primul rînd, pentru dezarmare nucleară, pentru oprirea amplasării și dezvoltării de rachete cu rază medie în Europa, împotriva producerii armei cu neutroni, pentru diminuarea bugetelor și efectivelor militare, pentru renunțarea cu desăvîrșire la folosirea forței sau a amenințării cu forța în viața internațională, pentru făurirea unei lumi fără arme și fără războaie.

Subdezvoltarea face ca majoritatea populației globului să trăiască în înapoiere, ca aproape o jumătate de miliard de oameni să sufere în mod cronic de foame. De aceea trebuie instaurată o nouă ordine economică internațională, care să asigure accesul neîngrădit al tuturor popoarelor și, în primul rînd, al celor rămase în urmă, la minunatele cuceriri ale geniului uman, circulația liberă a cunoștințelor și descoperirilor, transformarea științei într-un bun al întregii umanități.

În condițiile amplificării crizei economice mondiale, un rol deosebit de important poate să-l joace știința în descoperirea și valorificarea de noi surse energetice și de materii prime și în punerea lor la îndemîna popoarelor, în fertilizarea și sporirea randamentului pămîntului și soluționarea marii probleme a alimentației. Ea are datoria să-și aducă contribuția în ocrotirea sănătății maselor de pretutindeni, la combaterea poluării, ameliorarea mediului ambiant, ocrotirea valorilor naturii, la transformarea întregii noastre planete într-o adevărată grădină înfloritoare care să asigure o viață demnă pentru toate popoarele.

Oamenii de știință și tehnică din România, profund devotați intereselor poporului, își consacră întreaga energie prosperității economico-sociale a patriei și, totodată, conlucrează activ cu oamenii de știință din celelalte țări în lupta pentru progres, pentru dezarmare, pentru apărarea dreptului fundamental al tuturor națiunilor la existență, pace și libertate.

În zilele noastre, rolul fundamental în determinarea cursului istoriei îl au popoarele, masele largi populare de pretutindeni. Locul oamenilor de știință, vital interesați în cauza progresului și păcii, este alături de popoarele care luptă pentru apărarea vieții și muncii lor pașnice, pentru dreptul de a-și făuri destinul în mod liber, fără nici un amestec sau presiune din afară, de a-și consacra resursele și energia în scopul propriei propășiri materiale și spirituale. Indiferent de deosebirile de concepții filozofice, politice, religioase, oamenii de știință trebuie să-și unească tot mai strîns rîndurile și, împreună cu forțele iubitoare de pace, antiimperialiste, de pretutindeni, să se ridice împotriva politicii imperialiste, de dominație, împotriva războiului, pentru o lume a dreptății, egalității și păcii.

Mai mult ca oricînd se impune organizarea unui puternic front mondial al oamenilor de știință care să acționeze și să-și spună cuvîntul autorizat la Organizația Națiunilor Unite, la Conferința de dezarmare și în alte organisme internaționale în legătură cu dezarmarea și asigurarea unei păci trainice pe planeta noastră.

Avem ferma convingere că acțiunea unită a oamenilor de știință și cultură, a oamenilor muncii, a forțelor progresiste, a tuturor popoarelor va putea opri cursa înarmărilor și determina trecerea la dezarmarea generală, în primul rînd, la dezarmarea nucleară.

Să facem totul pentru a asigura copiilor și nepoților noștri, generației noastre și generațiilor viitoare, pacea, libertatea și fericirea, într-o lume fără războaie, mai umană, mai dreaptă și mai bună!

Cu aceste gînduri, îmi exprim convingerea că importanta reuniune de la București va avea un profund ecou în conștiința cercetătorilor și savanților de pretutindeni, și vă adresez tuturor cele mai calde urări de succes, de satisfacții în nobila activitate consacrată progresului științei, precum și cauzei colaborării, păcii și independenței popoarelor.

NICOLAE CEAUȘESCU

Președintele Republicii Socialiste România

APELUL

participanților la simpozionul internațional „Oamenii de știință și pacea"

Întruniți la București, în zilele de 4 și 5 septembrie 1981, în cadrul simpozionului „Oamenii de știință și pacea", spre a dezbate, într-un amplu și fructuos dialog, problema fundamentală a contemporaneității — pacea — țelul nobil al întregii omeniri noi, oamenii de știință din numeroase țări ale lumii, de pe toate continentele, conștienți de gravele pericole care le reprezintă pentru omenire înarmările, de contribuția pe care știința și slujitorii ei o pot aduce la oprirea cursei înarmărilor, la progresul continuu și viitorul întregii lumi, adresăm savanților, cercetătorilor și intelectualilor de pretutindeni, tuturor popoarelor, vibranta chemare de a-și uni eforturile și a conlucra tot mai strîns pentru apărarea păcii — bunul suprem al umanității.

Epoca noastră cunoaște nu numai ascensiunea vertiginoasă a științei și tehnicii, marcată de grandioase descoperiri care influențează toate domeniile existenței umane, dar, totodată, cunoaște și acțiuni anacronice, contrare intereselor omenirii, de folosire a rezultatelor științei și tehnicii în scopuri distructive, dăunătoare păcii și libertății popoarelor. Traversăm o perioadă cînd omenirea este confruntată cu probleme de o deosebită complexitate, cînd asistăm la o nouă și frenetică cursă a înarmărilor, la creșterea fără precedent a bugetelor militare, la fabricarea și perfecționarea de noi mijloace de nimicire în masă, ceea ce agravează profund situația internațională, împovărează tot mai greu popoarele, amplifică pericolul declanșării unor conflagrații, care pot distruge viața întregii planete, însăși civilizația făurită de-a lungul mileniilor.

Pe deplin conștienți de faptul că responsabilitatea oamenilor de știință, în alternativa pace sau război, nu este decît una — aceea de a apăra pacea, să spunem un NU hotărît războiului și înarmărilor, aceasta constituind nu numai datoria noastră morală, ci și o condiție a existenței întregii omeniri. Chemăm pe toți slujitorii științei, indiferent de convingerile lor politice, filozofice, religioase sau de altă natură, să acționeze împreună cu popoarele țărilor lor, pentru a opri agravarea situației internaționale, politica de înarmări, pentru reluarea și continuarea neabătută a cursului spre destindere, pace și o largă colaborare internațională!

Să acționăm acum, cînd nu e prea tîrziu, în acest ceas de mare răspundere pentru destinele omenirii, pentru încetarea cursei înarmărilor, pentru trecerea la dezarmare și în primul rînd la dezarmarea nucleară, pentru făurirea unei lumi fără arme și fără războaie, pentru apărarea dreptului fundamental al omului și al popoarelor — dreptul la viață, la pace!

Noi, oamenii de știință care cunoaștem mai bine ca oricine forța de distrugere a armelor moderne, uriașul pericol ce-l reprezintă acestea pentru securitatea popoarelor, pentru însăși viața omenirii, să ne unim și mai puternic forțele, să acționăm ferm împotriva utilizării energiei atomice în alte scopuri decît cele pașnice! Să facem totul pentru ca imensul potențial al cercetării științifice și tehnice să nu fie folosit pentru producerea de arme, ci să contribuie exclusiv la dezvoltarea economică și la progresul fiecărei țări, la conservarea a tot ceea ce a făurit mai bun geniul uman, la crearea de noi și importante valori!

În condițiile de astăzi, cînd pe plan mondial există numeroase probleme de ordin economic, social și politic, nouă, oamenilor de știință ne revine înalta îndatorire de a ne spori tot mai mult contribuția la soluționarea acestora în interesul propășirii tuturor națiunilor. Să folosim descoperirile noastre pentru lichidarea marilor decalaje dintre țările bogate și sărace ale lumii, înlăturarea stării de subdezvoltare în care se află circa două treimi din populația planetei, eradicarea subnutriției și a maladiilor care continuă să secere milioane de vieți omenești ca și pentru protecția mediului înconjurător și conservarea lui în beneficiul generațiilor viitoare! Să depunem toate eforturile pentru descoperirea de noi resurse energetice și de materii prime, pentru rezolvarea problemelor legate de alimentație, apă, sănătate și a altora de care depind progresul și viitorul întregii umanități! Să militäm în modul cel mai ferm împotriva oricăror îngrădiri ale circuitului mondial de valori științifice și culturale, pentru ca de minunatele cuceriri ale științei și tehnicii să beneficieze larg toate popoarele, pentru transformarea cu adevărat a științei într-un bun al întregii umanități!

În zilele noastre, pacea și securitatea internațională creează cele mai favorabile condiții pentru progresul economic și social, pentru folosirea cuceririlor geniului uman, a impresionantei revoluții tehnico-științifice contemporane spre binele tuturor oamenilor de pe pămînt. Tocmai de aceea, orice efort, orice strădanie, orice acțiuni, fie din partea unor asociații științifice și culturale, a unor organisme obștești și persoane particulare, fie din partea oamenilor politici, a guvernelor și

parlamentelor, avînd menirea să contribuie la apărarea și consolidarea păcii, la cauza colaborării internaționale pașnice, pe baza respectării independenței și suveranității naționale, egalității în drepturi, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc, trebuie apreciate și sprijinite cu toată tăria, pentru ca aspirațiile legitime ale popoarelor, ale tuturor oamenilor, care au conștiința responsabilității față de destinul civilizației lumii, să-și găsească împlinirile.

Adresăm oamenilor de știință, asociațiilor lor naționale și internaționale chemarea de a organiza forme adecvate de cooperare, pe deasupra deosebirilor naționale, ideologice sau politice, pentru a asigura ca știința să fie utilizată exclusiv potrivit vocației sale umaniste. În acest scop am constituit un Comitet internațional de inițiativă, chemat să inițieze acțiuni ale oamenilor de știință pentru dezvăluirea pericolelor pe care le prezintă cursa frenetică a înarmărilor, în primul rînd a înarmărilor nucleare, pentru informarea opiniei publice asupra acestor pericole și elaborarea de măsuri concrete în vederea preîntîmpinării lor, pentru pregătirea unui Congres mondial al oamenilor de știință în sprijinul păcii. Adresăm slujitorilor științei, intelectualității de pretutindeni chemarea de a se alătura acestui comitet, a acționa împreună cu noi în această nobilă activitate dedicată păcii, a face totul ca opiniile noastre să se facă auzite la Organizația Națiunilor Unite, la Conferința pentru dezarmare de la Geneva, în toate forurile internaționale care dezbat problemele dezarmării, ale păcii, securității și cooperării internaționale.

Pătrunși de răspunderea pe care o avem în fața științei și a umanității, conștienți fiind că nu putem construi un viitor acceptabil fără un prezent al păcii, să ne mobilizăm puterea de convingere, forța de argumentare, pentru a determina pe adepții înarmării să-și schimbe opțiunile, pentru a influența guvernele, parlamentele, pe oamenii politici să promoveze o politică de pace, înțelegere și colaborare, să renunțe cu desăvîrșire la folosirea forței și la amenințarea cu forța, asigurînd soluționarea tuturor problemelor litigioase numai și numai pe cale pașnică, prin tratative!

Să facem totul ca fondurile cheltuite pentru înarmări, imensele bugete militare să fie folosite pentru înfăptuirea programelor de dezvoltare social-economică a fiecărei țări, pentru sprijinirea popoarelor din țările subdezvoltate în eforturile lor de progres, pentru făurirea unei lumi mai drepte și mai bune, ferită de amenințarea războiului!

Să slujim cu înalt devotament nobilele idealuri ale păcii, să ne facem datoria față de propria noastră conștiință, față de contemporanii noștri, față de comandamentele supreme ale umanității, să oferim omenirii o perspectivă pe măsura aspirațiilor ei scumpe, a forței sale de creație, să ne dovedim la înălțimea a tot ceea ce a făurit mai de preț civilizația umană de-a lungul secolelor!

Avem, ferma convingere că, unindu-ne forțele, intensificînd conlucrarea noastră, știința va deveni cu adevărat o armă a vieții, astfel încît toate popoarele să-și poată spori contribuția la patrimoniul cunoașterii universale, ca pacea, securitatea și colaborarea să triumfe pe planeta noastră!

București. 5 septembrie 1981.

PARTICIPANȚII LA SIMPOZIONUL INTERNAȚIONAL „OAMENII DE ȘTIINȚĂ ȘI PACEA"

MIRCEA IOVU
LUCIA MURGU
CRISTINA BURA
MIHAELA GHEORGHIȘOR

Studiul farmacodinamic experimental al unor noi aminoacetarilide și fenoxiacetarilide

C.Z.615.78

Pentru orientarea justă a sintezei organice în sensul obținerii de noi substanțe medicamentoase, s-a efectuat un studiu farmacodinamic experimental asupra a 11 compuși cu structuri de aminoacetarilide și fenoxiacetarilide. Efectul anestezic local de suprafață, ca și cel de conducere se diminuează față de substanțele-etalon cocaină, procaină și xilină (lidocaină), în schimb acțiunea antifibrilantă este crescută comparativ cu xilina, în special pentru compusul derivat de la fenoxiacetarilidă, care prezintă în poziția para o grupare metil.

An experimental pharmacodynamic study on 11 compounds with aminoacetarylide and phenoxyacetarylide structures was carried out with a view to obtain new drugs by organic syntheis. The local surface anaesthesic effect and the leading effect are smaller than those of the standard substances: cocaine, procaine and xyline (lydocaine), but the antifibrillant action is increased as compared to xyline, mainly with the compound derived from phenoxyacetarylide wich has a methyl group in the "para" position.

С целью правильного ориентирования органического синтеза в области получения новых лекарственных веществ осуществлялось экспериментальное фармакодинамическое изучение 11-ти соединений аминоацетарилидной и феноксиацетарилидной структур. Местный поверхностный анестезирующий эффект, как и анестезирующий эффект управления уменьшаются по сравнению с эталонами кокаин, прокаин и ксилин (лидокаин). В то же время, антифибриляционное действие больше чем у ксилина, особенно для пара-метилзмещенного производного феноксиацетарилида.

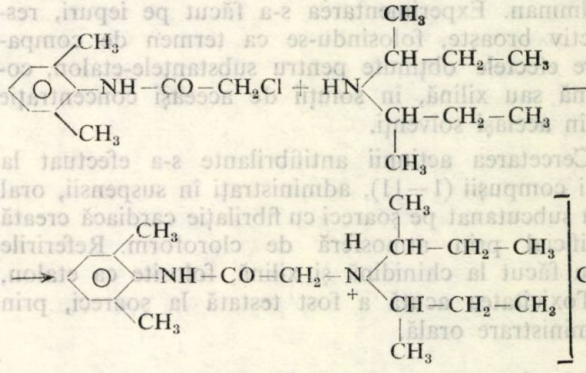
1. Sinteza aminoacetarilidelor și fenoxiacetarilidelor

Sinteza unor noi compuși cu eventuală acțiune anestezică locală mai intensă sau egală cu a celor cunoscuți a constituit una dintre preocupările autorilor. După modelul structural al xilinei (lidocainei) s-a păstrat grupa lipofilă cu lanțul intermediar anestezifor (dimetilacetarilida) modificînd grupele hidrofile, prin creșterea lanțului de atomi de carbon al substituenților azotului aminic (compusul 2), prin înlocuirea azotului într-un ciclu piperidinic (compusul 1) ori hexametilenic (compusul 3), sau prin înlocuirea totală a grupării dietilamino cu grupa fenoxi, variat substituită în orto, meta, para cu radicalii: metil, clor sau ciclohexil (compușii 4—11) (tabelul I) [2, 4].

Löfgren și colaboratorii săi [5—7] a sintetizat un mare număr de aminoacetarilide, în special aminoaceto-2,6-xilidide, fără să se oprească asupra celor derivate de la di-*i*-butilamină, hexametilenimină și 4-benzilpiperazină, care pot fi întîlnite în multe clase de compuși activi.

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, dr. farm. LUCIA MURGU, farm. CRISTINA BURA și farm. MIHAELA GHEORGHIȘOR, Institutul de medicină și farmacie, Facultatea de farmacie — București.

Pentru obținerea noilor aminoacetoxilidide s-a folosit metoda condensării cloracetilxilidinei cu aminele, utilizată industrial pentru sinteza xilinei:

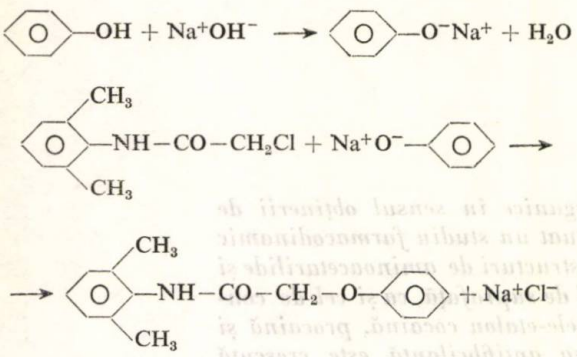


Reacția decurge în mediu de benzen anhidru, la reflux, din care precipită clorhidratul aminoacetilxilidinei. Precipitatul se separă prin filtrare și se spală cu eter etilic și eter de petrol.

Analiza elementară a clorhidraților noilor aminoacetoxilidide confirmă formulele moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor, iar spectrele electronice și de rotație—vibrație, formulele de structură.

Sinteza de fenoxiacetoxilidide nu este menţionată în literatură. Este menţionată, însă, sinteza fenoxiacetanilidei pe diferite căi.

Pentru obţinerea fenoxiacetoxilididelor a fost condensată cloracetoxilidida cu fenoxizi de sodiu anhidri, obţinuţi, la rîndul lor, prin reacţia fenolilor cu hidroxid de sodiu, după o metodă originală [8]:



Apa provenită din reacţia fenolului cu hidroxidul de sodiu este îndepărtată prin distilare azeotropă.

Rezultatele analizei elementare au confirmat formulele moleculare deduse din ecuaţiile reacţiilor de sinteză, iar spectrometria de UV, IR şi RMN, structura moleculară a noilor fenoxiacetarilide.

2. Testări farmacodinamice

Din punct de vedere farmacodinamic s-a urmărit la compuşii nou sintetizaţi eventuala acţiune anestezică locală de suprafaţă sau de conducere şi acţiunea antifibrilantă.

Datorită administrării lor şi pe cale generală, s-au efectuat şi teste de toxicitate acută la şoareci.

Din cauza dificultăţilor de solubilizare în solvenţi biologic inactivi, s-au putut realiza teste privind acţiunea anestezică locală numai pentru compuşii 1—6 din tabelul 1, solubili în etilen- sau propilenglicol.

Pentru anestezia de suprafaţă a fost folosit testul reflexului cornean, pentru cea de conducere — testul Solmman. Experimentarea s-a făcut pe iepuri, respectiv broaşte, folosindu-se ca termen de comparare efectele obţinute pentru substanţele-etalon, cocaină sau xilină, în soluţii de aceeaşi concentraţie şi în aceiaşi solvenţi.

Cercetarea acţiunii antifibrilante s-a efectuat la toţi compuşii (1—11), administraţi în suspensii, oral sau subcutanat pe şoareci cu fibrilaţie cardiacă creată artificial prin atmosferă de cloroform. Referirile s-au făcut la chinidină şi xilină, folosite ca etalon.

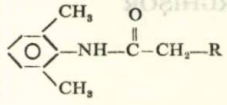
Toxicitatea acută a fost testată la şoareci, prin administrare orală.

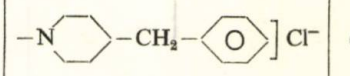
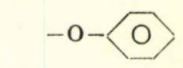
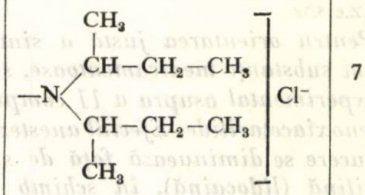
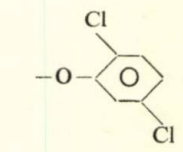
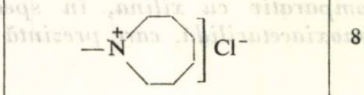
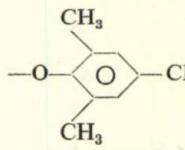
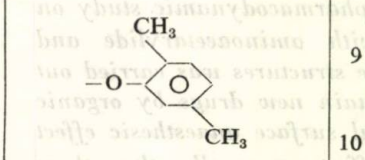
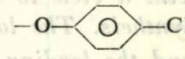
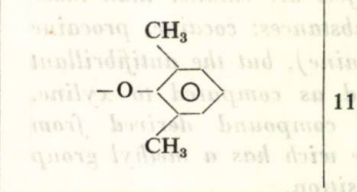
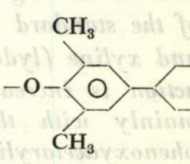
2.1. *Acţiunea anestezică locală de suprafaţă*

Pentru testarea acţiunii anestezice de suprafaţă s-a folosit testul reflexului cornean la iepure, înainte şi după aplicarea substanţelor în sacul conjunctival. Sensibilitatea corneei a fost testată prin numărul de impulsuri (contact direct cu corneea a unui fir de setolină) necesar pentru a declanşa reflexul oculopalpebral. Rezultatele sînt consemnate în tabelul 2.

Tabelul 1

COMPUŞI NOI SINTETIZAŢI, STUDIAŢI PENTRU EVENTUALA ACŢIUNE ANESTEZICĂ LOCALĂ ŞI ANTIFIBRILANTĂ



Nr.	R	Nr.	R
1		6	
2		7	
3		8	
4		9	
		10	
5		11	

Din examinarea tabelului se observă că pentru compuşii cercetaţi acţiunea anestezică locală de suprafaţă se instalează mult mai tîrziu, adică la 8—12 min după administrarea în sacul conjunctival, comparativ cu substanţele-etalon cocaina şi xilina (2 min). În ceea ce priveşte intensitatea acţiunii, ea este foarte slabă, un număr de impulsuri cuprins între 5 şi 22 declanşează reflexul, în timp ce la substanţele-etalon sînt necesare 30 de impulsuri. Acţiunea anestezică locală de suprafaţă, exprimată procentual, este cuprinsă între 18 şi 73,3%, considerînd cele 30 de impulsuri necesare pentru declanşarea reflexului oculo-palpebral în cazul substanţelor-etalon, xilină şi cocaină, reprezentînd efectul 100%.

În concluzie, noii derivaţi aminoacetarilidele şi fenoxiacetarilidele pierd acţiunea anestezică locală de suprafaţă comparativ cu xilina.

2.2. *Acţiunea anestezică locală de conducere*

Pentru determinarea acţiunii anestezice locale de conducere s-a utilizat testul S o l m m a n [1], bazat pe abolirea reflexului de retracţie a membrului posterior de broască la stimuli externi (acid acetic 0,5%), la aplicarea anesteziculuí local pe cele două plexuri nervoase ce însoţesc coloana vertebrală. Rezultatele sînt consemnate în tabelul 3.

Tabelul 2

ACȚIUNEA ANESTEZICĂ LOCALĂ DE SUPRAFAȚĂ
— Testul reflexului cornean —

Substanța aplicată, sol. 1%	Timp de testare după aplicarea substanței, min									Acțiunea, exprimată procentual față de xilină
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
	număr de impulsuri la care apare reflexul oculopalpebral									
Propilenglicol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Etilenglicol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Cocaină în propilenglicol	30 *S*	30 *S*	30 *S*	30 *S*	22,9 *S*	12,5 *S*	7,3 *S*	2,2 *S*	1,2 *S*	
Xilină în propilenglicol	28,9 *S*	30 *S*	29,8 *S*	29,1 *S*	29,1 *S*	26,5 *S*	13,3 *S*	10,8 *S*	8,3 *S*	
Compus 1 în propilen glicol	2,5	6,2	8,7	12,3	19	22 *S*	17,4	13,9	11,3	73,3
Compus 2 în propilenglicol	1,7	2,1	4,3	6,7	10,5	12,1 *S*	7,2	5	2,8	40,3
Compus 3 în propilenglicol	1,7	5,7	7,4	16,7 *S*	14	7,3	6	3,4	1,8	55,6
Compus 4 în etilenglicol	1,1	1,4	2,2	3,1	3,2	7,8 *S*	5,4	4,1	3,4	26
Compus 5 în etilenglicol	1,6	2,3	3	3	3,4	5,4 *S*	4,3	2,5	3,3	18
Compus 6 în etilenglicol	1,9	3,6	4,7	5,6	8,7	10,4 *S*	2,7	2,7	2,4	34,6

S — rezultatul este semnificativ statistic la $p < 0{,}001$

Din cei 6 compuși testați, la care abolirea reflexului se produc între 8 și 23 min, față de solvenții etilenglicol, 17 min și propilenglicol, 18 min, doi compuși realizează abolirea reflexului mai repede decît procaina (11 min), respectiv compusul 3 la 8 min și compusul 1 la 10 min. Această abolire este, însă, mai întîrziată față de cea a xilinei, care are loc la 4 min.

În concluzie, pentru derivatul la care gruparea amino este inclusă într-un nucleu hexametilenic (compusul 3), acțiunea anestezică locală de conducere reprezintă 71,6% din cea a xilinei și depășește cu 10% pe cea a procainei. Pentru compusul 1 ea reprezintă 57,3% din acțiunea xilinei și este aproximativ egală cu cea a procainei.

2.3. *Acțiunea antifibrilantă*

Testarea acțiunii antifibrilante a fost posibilă pentru toți cei 11 compuși, fiind administrați la animalele de experiență (șoareci) oral sau subcutanat, sub formă de suspensii apoase. Volumele administrate au fost de 0,1 ml/10 g, oral și 0,05 ml/10 g, subcutanat.

Cercetarea s-a efectuat comparativ cu substanțele-etalon chinidină și xilină, administrate intraperitoneal în doze de 50 și 75 mg/kg corp, iar compușii de cercetat au fost administrați în suspensii apoase oral, în doze de 50 mg/kg corp. S-au folosit loturi de cîte 10 animale, cu producerea fibrilației cardiace prin sacrificare în atmosferă de cloroform. Deschiderea toracelui animalului pentru examinarea cordului s-a făcut odată cu ultima inspirație, la 30 min de la administrarea substanțelor [1]. Rezultatele sînt consemnate în tabelul 4.

Întîrzierea apariției primei fibrilații cardiace este semnificativă statistic pentru substanțele 3, 4–8 și semnificativă statistic pentru substanțele 1, 2, 9—11 față de xilină 50 mg/kg corp. La acestea din urmă acțiunea antifibrilantă depășește pe cea a xilinei cu 20,6; 29; 40,6; 47,3 și 34%.

În concluzie, compusul cel mai activ este compusul 10 [2-(*p*-metilfenoxi)-2′,6′-dimetilacetanilida], avînd acțiune aproximativ de intensitatea chinidinei (chinidina, 73,4% și compusul 10, 61,7%).

Analizînd comparativ structurile celor trei compuși 9, 10, 11 care s-au dovedit cei mai activi, se

Tabelul 3

ACȚIUNEA ANESTEZICĂ LOCALĂ DE CONDUCERE
— Testul Solmman —

Substanța aplicată sol. 1%	Timp de abolire a reflexului, min	Semnific. % a acestui timp, față de timpul maxim de răspuns, 30 min	Acțiunea anestezică locală, % (obținută prin diferența față de solvent)
Propilenglicol	18	60	—
Etilenglicol	17	56,6	—
Procaină (propilenglicol)	11	36,6	23,4
Xilină (propilenglicol)	4	13,3	46,6
Compus 1 în propilenglicol	10	33,3	26,7
Compus 2 în propilenglicol	17	56,6	3,4
Compus 3 în propilenglicol	8	26,6	33,4
Compus 4 în etilenglicol	13	43,3	13,3
Compus 5 în etilenglicol	13	43,3	13,3
Compus 6 în etilenglicol	23	0	0

Tabelul 4

ACȚIUNEA ANTIFIBRILANTĂ

Substanța administrată, mg/kg corp	Apariția fibrilației, s	Exprimarea % considerînd 100=60 s	Acțiunea antifibrilantă, %	Diferența față de xilină
Martor	4	6,6	—	—
Chinidină, 50, i.p.	48	80	73,4	—
Xilină, 50, i.p.	12,6	21	14,4	
Compus 1, 50, suspensie, oral	25	41,6	35	20,6
Compus 2, 50, suspensie, oral	30	50	43,4	29
Compus 9, 50, suspensie, oral	37,5	61,6	55	40,6
Compus, 10, 50, suspensie, subcutanat	41	68,3	61,7	47,3
Compus 11, 50, suspensie, subcutanat	33	55	48,4	34

observă că prezența la radicalul fenoxil a unui substituent în para este potențator al acestei acțiuni. Radicalul metil (compusul 10) este mai activ decît radicalul ciclohexil (compusul 9), iar prezența și a altor substituenți -bis-*o*,*o*,—CH_3 (compusul 11) diminuează acțiunea antifibrilantă.

Pentru efectuarea acestui test, care presupunea administrarea orală a compușilor, s-au efectuat cercetări de toxicitate acută la șoareci, prin administrare orală și subcutanată a suspensiilor apoase. Doza de 2 000 mg/kg corp (maximă administrabilă) nu a fost letală pe nici una dintre căile de administrare și pentru nici unul dintre compușii cercetați.

3. Concluzii

1. Compușii obținuți prin înlocuirea grupei hidrofile a xilinei cu diferiți radicali (tabelul 1) pierd din acțiunea anestezică locală.

2. Se sugerează, de aceea, înlocuirea grupării hidrofobe a xilinei, care este de fapt răspunzătoare de acțiunea anestezică locală, pentru obținerea unor compuși mai activi terapeutic.

3. Acțiunea antifibrilantă pentru compușii 1, 2, 9, 10, 11 (tabelul 1) depășește acțiunea xilinei (lidocainei), compusul 10 avînd acțiune apropiată de cea a chinidinei.

4. Se propune sinteza în continuare a unor noi compuși cu structură asemănătoare compusului 10, la care radicalul fenoxi să prezinte un substituent în poziția para ramificat (de exemplu, radicalul *terț*-butil) sau, în general, cu masă moleculară mai mare.

Bibliografie

1. DOBRESCU, D. și colab. Lucrări practice de farmacodinamie, curs litografiat, I.M.F.-București, 1978.
2. * * * FONSARD ODETTE, BLANPIN Etude pharmacodynamique comparée des proprietes anesthesiques locales de quelque amino-ethers, norpineniques. Annales pharmaceutiques Françaises, nr. 5—6, 1978, p. 275.
3. HACKENBERGER, F. Anti-arrhytmike. Die Pharmazie, 34, nr. 8, 1979, p. 491.
4. HAIZEI, M-J. Etude de l'activité anesthesique locale relations structure activité Annales Phar, aceutiques Françaises, nr 11—12, 1978, p. 525.
5. LÖFGREN, N. Arkiv, Kemi. Mineral Geol. A 22, nr. 18, 1946, p. 30; C.A. 43, 1021 f, 1949.
6. LÖFGREN, N. și FISCHER, J. Swenska Kem. Tid. 58, 1946, p. 58; C.A. 43, 1023 d, 1949.
7. LÖFGREN, N. și LUNDQUIST, B. Swenska Kem. Tid. 88. 1946, p 206; C.A. 43, 1022 d, 1949.
8. IOVU, M. și ISPAS, F. Brevet R.S.R. 78607, 1982.

Intrat în redacție: 18. II. 1982

Conferința internațională „Sulphur '82"

Londra, 14—17 noiembrie 1982

Conferința va fi organizată de „British Sulphur Corporation Ltd" și „Sulphur Developement Institute of Canada" avînd drept scop trecerea în revistă a stadiului industriei și pieței internaționale de sulf, a stadiului actual al producției de sulf și tehnologiilor de recuperare și a folosirii sulfului în agricultură.

Se va pune accentul pe aspectele tehnice, economice și de mediu înconjurător, precum și pe aspectele privind depozitarea, manipularea, transportul și comercializarea sulfului.

Vor fi prezentate două conferințe plenare cu tema: Cererea și oferta de sulf.

În cele trei secțiuni, care vor funcționa paralel, vor fi susținute lucrări referitoare la următoarele probleme:

— tehnologiile de producere și recuperare a sulfului;
— sulful în agricultură;
— depozitarea, manipularea, transportul și comercializarea sulfului.

Participanții vor obține preprinturi. Pentru informații suplimentare:

The British Sulphur Corp. Ltd.
Parnell House, 25
Wilton Road, London SW1V 1NH —
Anglia.

ELENA DRĂGUŞIN
MARIA IONESCU
MARIA CÂRSTEA
GEORGETA MARINICĂ
BERND BADER

Aspecte privind obţinerea unor erbicide metiltioalchilamino-*s*-triazinice

C.Z. 632.954

În lucrare sînt redate aspecte privind sinteza unor derivaţi 2-metiltio-4,6-bis-alchilamino-s-triazinici, folosiţi ca erbicide selective. Pentru obţinerea acestor produse a fost studiată reacţia de tiometilare cu metilmercaptan a produselor corespunzătoare, 2-clor-4,6-bis-alchilamino-s-triazine. S-a stabilit dependenţa randamentului de reacţie şi a purităţii produselor obţinute de temperatura, presiunea şi timpul de reacţie, precum şi de excesul şi puritatea agentului de tiometilare.

Aspects of the synthesis of some 2-methylthio-4,6-bis-alkylamino-s-triazines derivatives used as selective herbicides are presented. The reaction of 2-chloro-4,6-bis-alkylamino-s-triazines with methylmercaptan which yields these products is studied. The dependence of the reaction yield and of the purity of products on temperature, pressure, reaction time and on the excess and purity of the thioalkylating agent is presented.

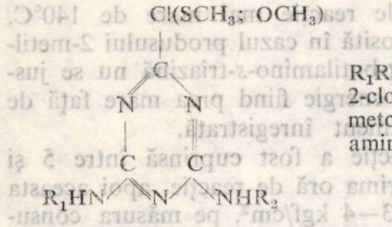
В работе приводятся особенности синтеза некоторых 2-метилтио-4,6-бис-алкиламино-с-триазинных производных, применяемых как селективные гербициды. Для получения этих производных изучалась реакция тиометилирования метилмеркаптаном соответствующих 2-хлор-4, 6-бис-алкиламино-с-триазинных соединений. Установлена зависимость выхода реакции и чистоты получаемых продуктов от температуры, давления и продолжительности реакции, а также от избытка и чистоты тиометилирующего агента.

Dezvoltarea producţiei de pesticide şi lărgirea gamei acestora pentru satisfacerea într-o măsură tot mai mare a cerinţelor agriculturii constituie unul dintre obiectivele de bază ale dezvoltării economiei noastre. Fără folosirea mijloacelor chimice este greu de conceput astăzi o agricultură intensivă, cu o productivitate ridicată.

Din numărul mare de compuşi *s*-triazinici, a căror acţiune erbicidă a fost probată practic începînd din 1956, un interes deosebit îl prezintă 2-clor-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazinele, 2-metoxi- şi 2-metiltio-*bis*-alchilamino-*s*-triazinele.

Produsele sintetizate de la *s*-triazine au o acţiune erbicidă intensă, şi modificarea substituenţilor inelului *s*-triazinic conduce la variaţii semnificative ale proprietăţilor fizico-chimice şi biologice, de natură să permită acoperirea unor domenii largi de utilizare, în condiţii foarte diferite.

Formula generală a acestor produse este următoarea:



R_1R_2 = resturi alchil; 2-clor(metiltio-; metoxi-)-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazina.

Dr. ing. ELENA DRĂGUŞIN, ing. MARIA IONESCU, ing. MARIA CÂRSTEA, ing. GEORGETA MARINICĂ şi dr. ing. BERND BADER — ICECHIM. Centrul de cercetări mase plastice, Secţia de cercetări — Piteşti.

Erbicidele metiltioalchilamino-*s*-triazinice sînt reprezentate, în special, de produsele 2-metiltio-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină, numită curent „Prometrin", şi 2-metiltio-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazină, numit curent „Igran", ce se vor fabrica şi în ţara noastră, la Combinatul petrochimic — Piteşti, sub denumirea de „Cosatrin", respectiv „Granarg".

2-Metiltio-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazinele sînt folosite ca erbicide selective în culturile de cartofi, floarea-soarelui, grîu, bumbac şi în legumicultură.

Literatura de specialitate indică mai multe posibilităţi de obţinere a derivaţilor 2-metiltio-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazinici.

Astfel, există variante de lucru, în care clorura de cianuril, care constituie materia primă pentru aceste produse, se substituie succesiv cu un radical alchilamino-, metiltio- şi, în final, cu un nou radical alchilamino [1]. Această succesiune poate fi modificată în sensul substituţiei, în primul rînd, cu radicalul metiltio-, apoi cu cei doi radicali alchilaminici identici sau diferiţi [2, 3].

Agentul de fixare a acidului clorhidric rezultat în urma reacţiei de substituţie este o bază organică, ca, de exemplu, 2,4,6-trimetilpiridina, atunci cînd se lucrează în mediu anhidru şi o bază anorganică, hidroxizi sau carbonaţi ai metalelor alcaline, atunci cînd în sistemul de reacţie intervine apa.

În alte variante de lucru, clorura de cianuril se substituie iniţial cu cei doi radicali alchilamino-, urmînd ca tiometilarea să se efectueze prin diferite procedee.

Astfel, tiometilarea se poate realiza cu dimetilsulfat asupra derivatului 2-mercapto-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazinic, obținut în prealabil prin sulfhidrarea compusului 2-clor-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazină prin intermediul hidrosulfurii de sodiu [4—5] sau în urma reacției cu tiouree, urmată de saponificare [6—9].

Procedeul cel mai răspîndit și economic este cel care folosește ca agent de tiometilare metilmercaptanul ca atare, sau sub formă de sare de sodiu [10—15]. În acest caz, substituția cu radicalul tiometil — se face direct, fără să fie necesară sulfhidrarea prealabilă a nucleului *s*-triazinic.

Dezavantajele mai importante ce apar la toate variantele, în afară de ultima, sînt: randamente scăzute, puritate mică și un număr de faze de reacție mărit, în raport cu tiometilarea derivatului 2-clor-4,6-alchilamino-*s*-triazinic cu metilmercaptan.

Astfel, atunci cînd, plecînd de la clorură de cianuril, are loc întîi faza de tiometilare temperatura de substituție a primului atom de clor pentru a asigura selectivitatea trebuie să fie de —20, —30°C, iar ca agent de legare a acidului clorhidric, în aceste condiții, se folosește o bază organică. Randamentul este scăzut, intervenind, de asemenea, faze suplimentare de purificare a intermediarilor de reacție.

Procedeele, care pornesc de la derivatul *s*-triazinic aminoalchilat în pozițiile 4 și 6, au de întîmpinat greutăți datorită mobilității reduse a ultimului atom de clor din nucleul *s*-triazinic, ceea ce determină desfășurarea reacțiilor respective în condiții severe (presiune și temperatură ridicate).

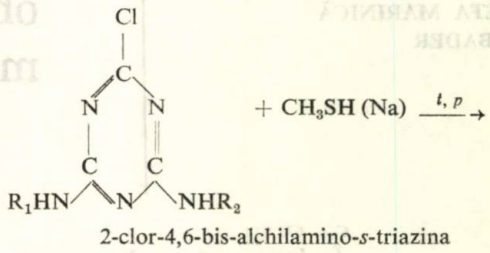
Procedeele, ce folosesc ca agent de tiometilare metilmercaptanul, prezintă avantajul unui număr mai redus de faze de reacție și, în funcție de condițiile alese, purități și randamente mai mari ale produselor finale. Reacția poate avea loc în mediu de solvent organic — apă, sau exclusiv apos. Agentul de tiometilare este constituit din metilmercaptan ca atare, sau sub forma sării de sodiu.

Atunci cînd reacția de tiometilare se efectuează în mediu de solvent organic, susceptibilitatea la oxidare a metilmercaptanului conduce la obținerea unor randamente și purități mici ale produsului tiometilat, datorită reacției concurente de oxidare a metilmercaptanului la tioeteri și disulfuri (dimetilsulfură și dimetildisulfură). De aceea, pentru înlăturarea parțială a acestui inconvenient se recomandă efectuarea sintezei cu pernă de azot, ceea ce ridică prețul de cost al produsului finit.

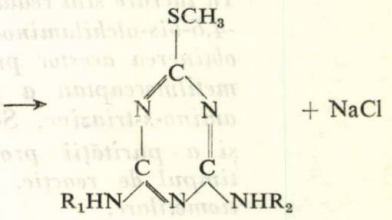
Avînd în vedere considerentele expuse, s-au efectuat în continuare studii asupra procedeului de tiometilare cu metilmercaptan, în suspensie apoasă, a cloralchilamino-*s*-triazinelor, în vederea obținerii produselor 2-metiltio-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazinelor, produse cu acțiune erbicidă.

Partea experimentală

Reacția de tiometilare a cloralchilamino-*s*-triazinelor cu metilmercaptan are loc la temperaturi cuprinse între 120 și 220°C și presiuni corespunzătoare (3—15 kgf/cm²). Procesul decurge după următorul chimism (reacția 1):



2-clor-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazina



(1)

$R_1 = R_2 = -NH_iC_3H_7$

sau:

$R_1 = -NHC_2H_5$; $R_2 = -NH_tC_4H_9$

Sintezele s-au efectuat în laborator, într-o autoclavă cu capacitatea de 1 litru, echipată cu agitator, manta de încălzire-răcire, termocuplu pentru măsurarea temperaturii, sistem pentru înregistrarea temperaturii și manometru. Autoclava a fost conectată la un termostat cu fluid de încălzire (ulei mineral termostabil) cu sistem de pompare în mantaua autoclavei).

Variantele încercate în laborator au fost reproduse la o scară mai mare cu rezultate bune.

Studiul a urmărit dependența purității și randamentului produsului finit, în funcție de mai mulți factori, cum ar fi:

— temperatura și presiunea de reacție;
— timpul de reacție;
— excesul de metilmercaptan folosit;
— puritatea metilmercaptanului.

Temperatura de reacție a fost studiată pe intervalul 100—170°C. În figura 1 sînt redate valorile randamentului de reacție obținute în cazul 2-metiltio-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazinei, redate pe curba *I*, și în cazul 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazinei, pe curba *II*.

Din acest grafic, se observă că reacția de tiometilare începe să aibă loc la temperaturi sub 100°C, obținîndu-se randamente de 53—56% la $t = 105$°C (timp de reacție = 3 ore), optimul realizîndu-se în intervalul 140—150°C, cînd se obțin randamente de 95—98%, față de cloralchilamino-*s*-triazina folosită în reacție.

O temperatură de reacție mai mare de 140°C, respectiv 170°C, folosită în cazul produsului 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazină nu se justifică, consumul de energie fiind prea mare față de creșterea de randament înregistrată.

Presiunea de reacție a fost cuprinsă între 5 și 6 kgf/cm² pentru prima oră de reacție, apoi aceasta scade la valori de 3—4 kgf/cm², pe măsura consumului de metilmercaptan.

Timpul de reacție a fost studiat pe intervalul 1—5 ore. În figura 2, este redat pentru 2-metiltio-

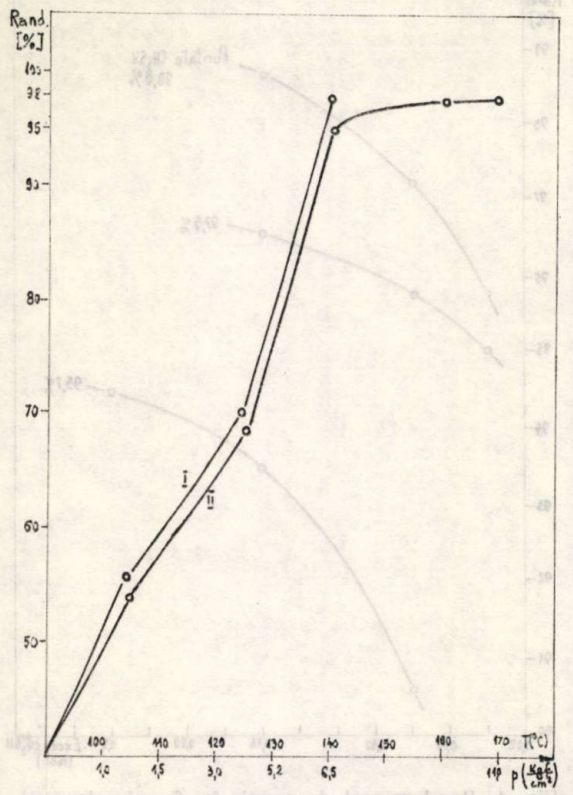


Fig. 1. Randamentul de reacţie în funcţie de temperatura de reacţie pentru 2-metiltio-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina (*I*) şi 2-metiltio-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina (*II*). Timp de reacţie: 3 ore; exces CH_3SH = 1,16 moli/1 mol cloralchilamino-*s*-triazină.

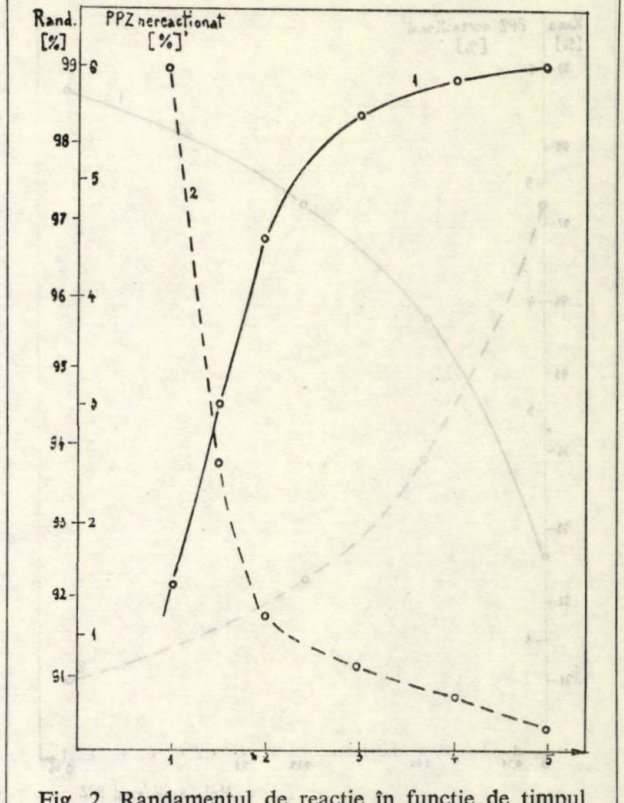


Fig. 2. Randamentul de reacţie în funcţie de timpul de reacţie pentru 2-metiltio-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina (*1*). Exces CH_3SH = 1,16 moli/1 mol 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina; temperatura de reacţie: 140°C. Conţinutul de 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina din produsul finit, în funcţie de timpul de reacţie (*2*).

4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină, în funcţie de timpul de reacţie (curba *1*), împreună cu conţinutul de produs nereacţionat existent în produsul final (curba *2*). Din curba *2*, se vede că acesta creşte pe măsura micşorării timpului de reacţie, astfel că, la numai o oră de reacţie la temperatura de 140°C, conţinutul de produs nereacţionat din produsul final este de 6%. Din diagrame se observă că un timp de reacţie de 2—3 ore este suficient pentru a se obţine randamente şi purităţi mari ale produselor finale.

Excesul de metilmercaptan este un factor care determină, în principal, puritatea produselor finale. Acesta a fost studiat în domeniul 0—0,16 moli CH_3SH/1 mol cloralchilamino-*s*-triazină, ceea ce revine la 0—3,35% CH_3SH faţă de cloralchilamino-*s*-triazina supusă tiometilării.

În figura 3, este ilustrată dependenţa randamentului de reacţie şi a cantităţii de produs rămas nereacţionat, faţă de excesul de metilmercaptan folosit.

Corespunzător acestor date, rezultă faptul că un exces de metilmercaptan cuprins între 1,675 şi 3,35% faţă de cloralchilamino-*s*-triazina iniţială permite obţinerea unor produse cu purităţi şi randamente ridicate.

Puritatea metilmercaptanului folosit în sinteză determină corespunzător randamentul şi puritatea produselor de reacţie. Acest lucru a fost studiat folosindu-se trei purităţi diferite ale agentului de tiometilare, cu următoarea compoziţie, stabilită prin metoda analizei gaz-cromatografice:

Nr. crt.	CH_3SH, %	H_2S %	CH_3OH, %	Dimetilsulfură, %
1	99,2	—	—	0,8
2	97,5	0,9	1	0,6
3	95,7	1,9	1,4	0,9

Din figura 4, se observă că, la aceleaşi valori ale excesului de metilmercaptan folosit, în cazul purităţilor mai mici, randamentul scade corespunzător. În afară de micşorarea indirectă a excesului de reactant necesar, prin prezenţa impurităţilor, un alt factor care acţionează asupra scăderii randamentului este prezenţa hidrogenului sulfurat. Acesta se substituie la atomul de clor al alchilamino-*s*-triazinei, formînd hidrosulfura respectivă (sare de sodiu), produs cu o foarte mare solubilitate în apă, pierzîndu-se în acest mod o cantitate corespunzătoare de cloralchilamino-*s*-triazină (reacţia 2).

Metanolul, existent ca impuritate în metilmercaptan, produce în mod corespunzător derivatul meto-

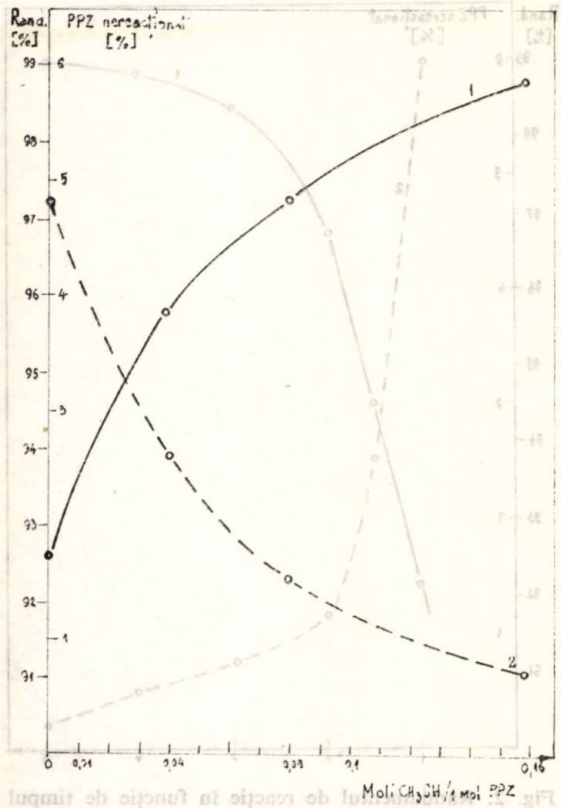
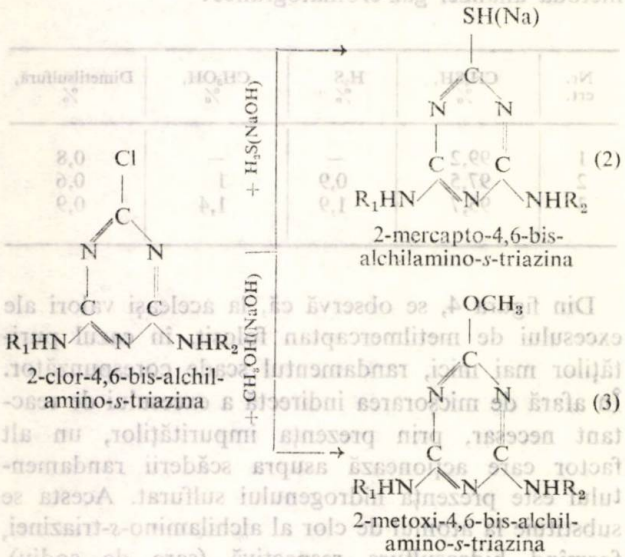


Fig. 3. Randamentul de reacţie în funcţie de excesul de CH_3SH pentru 2-metiltio-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazină (*1*). Timpul de reacţie: 3 ore; temperatura de reacţie: 140°C. Conţinutul de 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazină din produsul finit, în funcţie de excesul de CH_3SH folosit (*2*).

xilat, 2-metoxi-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazina, care fiind insolubil în apă, impurifică produsul finit (reacţia 3).



Din cele redate privind influenţa purităţii metilmercaptanului asupra randamentului reacţiei de tiometilare, rezultă că se impune folosirea unei purităţi cît mai avansate a acestuia, pentru obţinerea unor produse cu purităţi şi randamente ridicate.

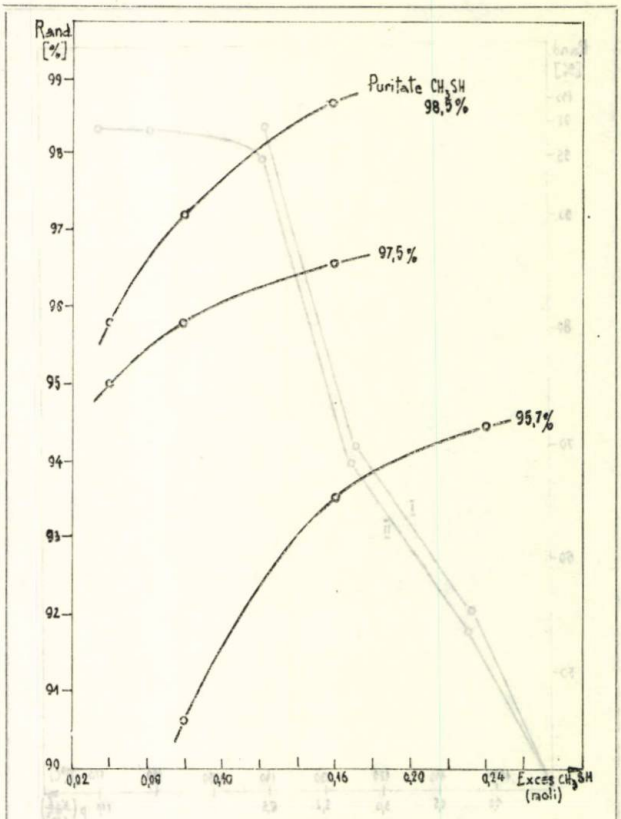


Fig. 4. Randamentul de reacţie în funcţie de puritatea şi excesul de CH_3SH folosit. Timp de reacţie: 3 ore; temperatura de reacţie: 140°C.

Concluzii

A fost studiată reacţia de obţinere a produselor 2-metiltio-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazine, prin tiometilare cu metilmercaptan, în prezenţă de hidroxid de sodiu, a produselor corespunzătoare, 2-clor-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazine.

S-a stabilit dependenţa randamentului de reacţie şi a purităţii produsului tiometilat de: temperatura şi presiunea de reacţie; timpul de reacţie; excesul şi puritatea agentului de tiometilare.

Aceste date sînt importante pentru studiul obţinerii unor substanţe erbicide pe bază de 2-metiltio-4,6-*bis*-alchilamino-*s*-triazină, utilizate cu mare eficienţă în agricultură.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 54013, 1964.
2. * * * Brevet R.S.R., nr. 54013, 1972.
3. ZSCHOCHE, A., KIEFER, H., Brevet R.F.G., nr. 1903446, 1970.
4. PEARSON, J., Ind. Chim., 53, 1966, p. 590.
5. DEJAN, O., DEJAN, M., TINCU, L., VELEA, S., ZAHARIA, E., Brevet R.S.R., nr. 62605, 1972.
6. BERER, D., VOGEL, C., AGRIPAT, S. A, Brevet R.F.G., nr. 1914014, 1969.
7. * * * Brevet R.S.R., nr. 13472, 1961.
8. * * * Brevet S.U.A., nr. 3145208, 1964.
9. GYSIN, H., Chim Ind., 31, 1962, p. 1939.
10. * * * Brevet R.S,R. nr. 57014, 1974.
11. MULLER, Z., SPLHACEK, R., Brevet R.S.C. nr. 119837, 1966.
12. BERGER, R., RIETHMANN, J., Brevet R.F.G. nr. 1937735, 1970.
13. DRĂGUŞIN E., GHIDARCEA, I., CÂRSTEA M., IONESCU M. MARINICĂ, G., DOBRIN, E., VIŞAN, D., Brevet R.S.R., nr. 69806, 1978.
14. * * * Brevet S.U.A. nr. 3326912, 1967.
15. STEINKE, W., KERN, E., Brevet R.D.G., nr. 80215, 1971.

Intrat în redacţie: 9. II. 1981.

VERONICA URSU
TEODORA ROBU
MARILENA VASILESCU

Studii asupra emisiei de fluorescență a halofosfatului de calciu dublu activat

C.Z. 535.371

S-a studiat fenomenul de fluorescență sensibilizată a luminoforului (halofosfat de calciu activat cu stibiu și mangan) obținut în laborator pe baza unei rețete și tehnologii noi. S-a urmărit influența concentrației celor doi activatori și a ionilor de halogen asupra emisiei luminii de fluorescență. Mecanismul emisiei luminii de fluorescență a fost explicat în acord cu teoria transferului de energie prin rezonanță.

The sensitized fluorescence of doubly activated calcium halophosphate luminophor prepared by a new method was studied. The influence of the two activators and halide ions concentrations upon fluorescence emission was followed. The mechanism of fluorescence emission was explained in agreement with the energy transfer by the resonance theory.

Изучалось явление сенсибилизированной флуоресценции люминофора (галофосфат кальция, активированного сурьмой и марганцем. Продукт был получен в лаборатории на основе новой рецептуры и технологии). Изучалось влияние концентрации двух активаторов и ионов галогена на флуоресцирующее излучение. Механизм флуоресцирующего излучения объясняется на основе теории передачи энергии резонансом.

Pulberile fluorescente pe bază de halofosfat de calciu dublu activat (luminofori), utilizate în tehnica iluminatului cu lămpi fluorescente de joasă presiune, prezintă fenomenul de fluorescență sensibilizată. Cînd pulberea fluorescentă este excitată cu radiația ($\lambda = 254$ nm) din spectrul vaporilor de mercur, existenți în lampă, această radiație este absorbită de către ionii de stibiu și nu de rețea sau ionii de mangan. Sensibilizatorul, stibiul, absoarbe energia de excitare și emite o parte din aceasta sub formă de emisie proprie, iar o altă parte o transferă activatorului, manganul.

În figura 1 este prezentată în mod schematic rețeaua cristalină conținînd ionii sensibilizatori, *S*, și ionii activatori, *A*. Procesele care pot avea loc într-un astfel de cristal în urma absorbției de către centrul sensibilizator, *S*, a unei cuante de excitare sînt următoarele [1]:

— emisia proprie a sensibilizatorului, *S*, cu o probabilitate notată cu P_s^r;

— emisia neradiativă a sensibilizatorului excitat la starea fundamentală cu o probabilitate notată cu P_s^{nr};

— transferul de energie de la sensibilizatorul excitat la activator, cu o probabilitate notată cu P_{SA}; proces ce poate fi urmat fie de emisia proprie a activatorului, fie de un proces neradiativ;

— transferul de energie de la sensibilizatorul excitat la un alt sensibilizator cu o probabilitate notată P_{SS}.

O problemă de mare importanță este de a ști care este mecanismul procesului de transfer de energie.

În scopul elucidării mecanismului emisiei de fluorescență teoriile existente în literatură susțin un transfer de energie între activatori, transfer ce poate avea loc prin rezonanță sau interacțiune de schimb, în funcție de distanța dintre ionii de sensibilizator și activator [2—8]. Atunci cînd sensibilizatorul și activatorul sînt destul de depărtați, încît norii electronici nu se acoperă, transferul de energie are loc prin interacțiune coulombiană. În cazul în care ionii de activator și sensibilizator sînt apropiați, astfel încît norii electronici să se acopere, poate

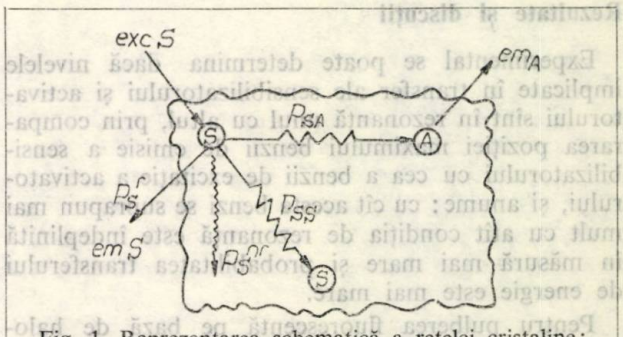


Fig. 1. Reprezentarea schematică a rețelei cristaline: *S* — ion sensibilizator; *A* — ion activator

Fiz. VERONICA URSU, chim. TEODORA ROBU, și fiz. MARILENA VASILESCU, ICECHIM — București Centrul de chimie fizică.

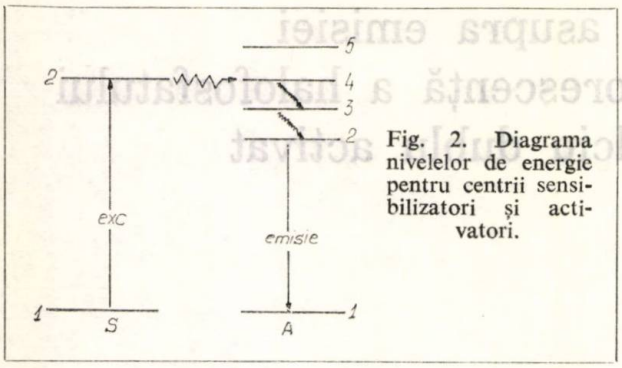


Fig. 2. Diagrama nivelelor de energie pentru centrii sensibilizatori şi activatori.

avea loc un transfer de energie prin interacţiune de schimb, între electronii sensibilizatorului şi activatorului [1]. În ambele situaţii, probabilitatea (P_{SA}) transferului de energie, de la sensibilizator la activator, depinde de distanţa dintre aceste centre.

Energia poate fi transferată de la ionul de sensibilizator excitat la ionul de activator nu numai prin rezonanţă directă, cînd ionul de activator este situat în vecinătatea sensibilizatorului ci şi indirect, prin intermediul altor ioni de sensibilizatori. Dacă ionul de sensibilizator excitat nu are în vecinătate ioni de activatori, energia de excitaţie poate fi transportată prin rezonanţă ionilor de sensibilizator, care au un ion de activator în vecinătate [1, 7]. Condiţia de rezonanţă este realizată atunci cînd nivelul excitat al sensibilizatorului are aceeaşi energie ca şi unul din nivelele excitate ale activatorului (fig. 2).

Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe o pulbere fluorescentă pe bază de halofosfat de calciu, activat cu stibiu şi mangan $(CaSb^{+3}Mn^{+2})_5(PO_4)_3(FCl)$, care se obţine printr-o reacţie în fază solidă, la temperatură de peste 1 000°C. Pulberea fluorescentă obţinută [9, 10] s-a utilizat la realizarea unor lămpi fluorescente de joasă presiune, pentru iluminat.

Spectrele de fluorescenţă a luminoforului au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofluorimetru Perkin-Elmer, model 204, prevăzut cu două monocromatoare cu reţea (600 linii/mm), ambele lucrînd în domeniul 220—780 nm şi o lampă de xenon de 150 W; s-a ţinut seamă de sensibilitatea fotomultiplicatorului utilizat în acest caz, R-212. Pentru excitare s-a folosit radiaţia 254 nm care a fost selectată din spectrul lămpii de Xenon cu ajutorul primului monocromator.

Rezultate şi discuţii

Experimental se poate determina dacă nivelele implicate în transfer ale sensibilizatorului şi activatorului sînt în rezonanţă unul cu altul, prin compararea poziţiei maximului benzii de emisie a sensibilizatorului cu cea a benzii de excitaţie a activatorului, şi anume: cu cît aceste benzi se suprapun mai mult cu atît condiţia de rezonanţă este îndeplinită în măsură mai mare şi probabilitatea transferului de energie este mai mare.

Pentru pulberea fluorescentă pe bază de halofosfat de calciu activat cu Sb^{+3} şi Mn^{+2} studiată în această lucrare, spectrul de excitaţie al manganului se suprapune peste spectrul de emisie al stibiului, ceea ce implică existenţa unui transfer de energie de la sensibilizator la activator (fig. 3). Radiaţia de excitare este absorbită de ionul de stibiu, nu şi de reţea sau ionul de mangan; o parte din energia absorbită de către ionii de stibiu este transferată ionilor de mangan care emit în domeniul 560—580 nm; o altă parte din energie este emisă ca fluorescenţă specifică ionilor de stibiu, cu maximul în domeniul 450—480 nm.

Pentru a se stabili influenţa concentraţiei de sensibilizator asupra emisiei fluorescenţei s-au studiat probe activate numai cu stibiu. Lumina de fluorescenţă emisă de stibiu prezintă un maxim la 470 nm. Intensitatea de emisie a stibiului creşte odată cu mărirea concentraţiei de sensibilizator pînă la o valoare de aproximativ 2 g % după care scade (fig 4). Odată cu creşterea concentraţiei, apare fenomenul de extincţie a fluorescenţei. Concentraţia critică la care apare extincţia de concentraţie dă informaţii despre probabilitatea de transfer P_{SS} între centrii de sensibilizator, şi anume dacă concentraţia critică în ioni de sensibilizator este ridicată probabilitatea P_{SS} este scăzută şi invers.

Efectuîndu-se un studiu similar pentru probele activate numai cu mangan, se observă că emisia se situează în domeniul oranj, cu maximum între 560 şi 580 nm, iar intensitatea fluorescenţei creşte pe măsura creşterii concentraţiei de activator, pînă la o concentraţie a manganului de 4 g %.

Un alt aspect urmărit în studiul efectuat a fost observarea emisiei de fluorescenţă a unor probe dublu activate în care concentraţia unuia dintre activatori este menţinută constantă. Astfel, s-a urmărit emisia de fluorescenţă a ionului de mangan bivalent într-o pulbere fluorescentă în care concentraţia manganului a fost menţinută constantă de 0,75 g %, concentraţia stibiului variind între 1,1—8,8 g %; rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabelul 1.

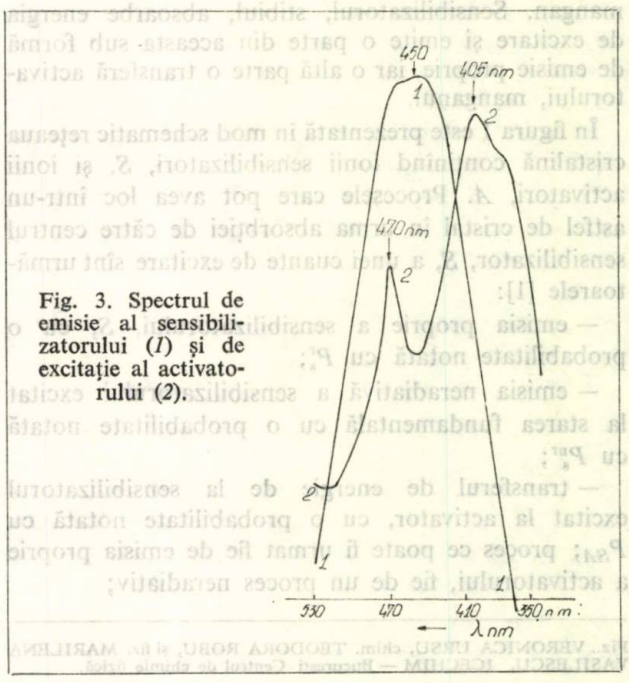


Fig. 3. Spectrul de emisie al sensibilizatorului (*1*) şi de excitaţie al activatorului (*2*).

Tabelul 1

VARIAȚIA INTENSITĂȚII EMISIEI DE FLUORESCENȚĂ A ACTIVATORULUI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SENSIBILIZATORULUI; CONCENTRAȚIA ACTIVATORULUI ESTE CONSTANTĂ $C_{Mn} = 0{,}75$ g%

Sb. g%	$If_{\text{relativă}}$ Mn
1,1	68
2,2	84
4,4	74
8,8	72

Se poate observa că intensitatea emisiei de fluorescență crește în domeniul de concentrație 0—2 g% a sensibilizatorului și apoi scade; concentrațiile de sensibilizator pînă la 2 g% sînt optime pentru transferul de energie, iar valori superioare acestei concentrații critice indică scăderea randamentului emisiei de fluorescență a manganului.

Concentrația critică a stibiului este dependentă de valoarea concentrației manganului. Pentru concentrații mai mici în ioni de mangan extincția fluorescenței apare pentru concentrații mari în ioni de stibiu, iar la concentrații mai mari în ioni de mangan ea apare mai repede. Pentru concentrații mici de mangan intensitatea emisiei stibiului crește și apoi scade pe măsura creșterii concentrației de mangan (fig. 5).

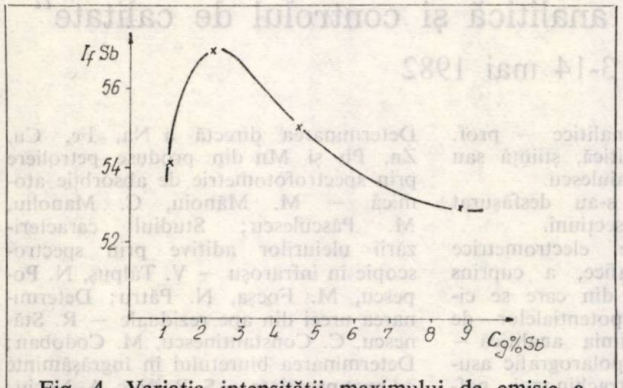


Fig. 4. Variația intensității maximului de emisie a sensibilizatorului în funcție de concentrația acestuia.

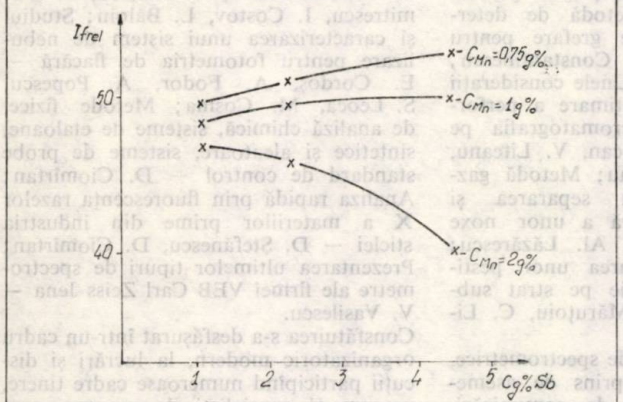


Fig. 5. Variația intensității maximului de emisie a manganului în funcție de concentrația stibiului.

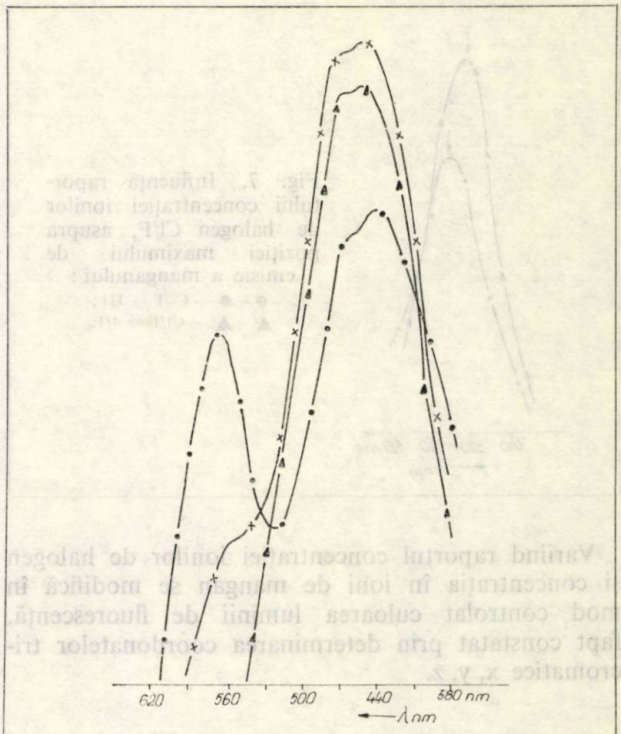


Fig. 6. Influența concentrației manganului asupra emisiei de fluorescență a halofosfatului de calciu dublu activat: ▲—▲ — 0 g %; ×—× — 0,75 g %; ●—● — 2,5 g %.

Comparînd spectrele de fluorescență a trei luminofori cu concentrații diferite de mangan, respectiv 0 g %; 0,75 g% și 2,5 g %, se poate vedea că o creștere a cantității de mangan peste 1 g % conduce la o descreștere a intensității fluorescenței stibiului pe seama creșterii intensității fluorescenței manganului (fig. 6).

Un alt factor important de care trebuie să se țină seama pentru realizarea unei pulberi fluorescente care să emită lumină de o anumită culoare este raportul ionilor de halogeni Cl/F. Păstrînd constantă concentrația manganului, dar variind raportul concentrațiilor de halogeni Cl/F, poziția maximului de emisie a manganului se deplasează treptat către lungimi de undă mai mari pentru un raport al halogenilor mai mare (fig. 7).

Banda de emisie a stibiului nu este afectată de variația raportului halogenilor nici ca poziție nici ca formă. Aceasta se explică pe baza datelor din literatură [11], privitoare la posibilitatea de substituire a ionilor de calciu din rețeaua de bază cu ioni de stibiu și mangan. Poziția invariabilă a benzii de emisie a stibiului sugerează că stibiul intră în rețea înlocuind ionii de calciu, notați Ca_I, ce au în imediata vecinătate șase atomi de oxigen și sînt la cîteva diametre atomice depărtare de ionii de halogen.

Modificarea treptată a poziției benzii de emisie a manganului cu variația raportului Cl/F se poate explica presupunînd că ionii de mangan substituie ioni de calciu, notați Ca_{II}, ce sînt direct legați de ionii de halogen așa că pot apărea modificări în funcție de proporția ionilor de mangan legați de fluor sau de clor.

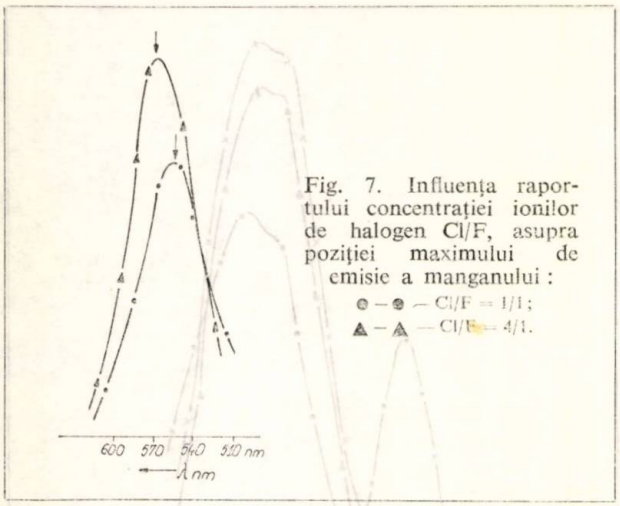


Fig. 7. Influența raportului concentrației ionilor de halogen Cl/F, asupra poziției maximului de emisie a manganului :
● — ● — Cl/F = 1/1;
▲ — ▲ — Cl/F = 4/1.

Variind raportul concentrației ionilor de halogen și concentrația în ioni de mangan se modifică în mod controlat culoarea luminii de fluorescență, fapt constatat prin determinarea coordonatelor tricromatice x, y, z.

Concluzii

Pentru pulberile fluorescente obținute și analizate din punct de vedere fizico-chimic se confirmă teoria privitoare la emisia fluorescenței printr-un proces de transfer de energie între activatori, prin rezonanță.

Concentrațiile critice ale celor doi activatori determină intensitatea luminii de fluorescență.

Culoarea luminii de fluorescență este determinată de raportul concentrației halogenilor și de concentrațiile activatorilor.

Bibliografie

1. BLASSE, G. BRIL, A. Philips Technical Review 31, nr. 10, 1970, p. 304
2. FÖRSTER, TH. Ann. Physik 2, 1948, p. 55
3. DEXTER, D. L., J. Chem. Phys. 21, nr. 5, 1953, p. 836
4. FONDA, G. R., Brit, J. Appl. Phys. Suppl. 4, 1955, p. 500
5. OUWELTJES, J. L. J. Phys. Radium 17, 1956, p. 641.
6. OSTASZEWICZ, E. Acta Phys, Polon, 19, 1960, p. 421.
7. BOTDEN, J. P. Th., Philips Res. Repts. 7, 1952, p. 197
8. SOULES, F. TH., BATEMAN, R. L., HEWES R. A., KREIDLER, E. R., Phys. Rev. B 7, nr. 4, 1973. 1657.
9. * * * Brevet R.S.R. nr. 67170, 1978
10. * * * Brevet R.S.R. nr. 67171, 1978
11. BUTLER, K. H., Jerome C. W. J.E.S. 97, 1950, p. 265

Intrat în redacție: 29. I. 1981

cronică

A II-a Consfătuire pe țară: „Chimia analitică și controlul de calitate"

Rîmnicu — Vîlcea, 13-14 mai 1982

În zilele de 13 și 14 mai 1982 a avut loc la Rîmnicu — Vîlcea a II-a Consfătuire pe țară „Chimia analitică și controlul de calitate", organizată de Uniunea Generală a Sindicatelor din România — Consiliul județean al sindicatelor Vîlcea, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Comisia de chimie analitică, Centrala industrială pentru produse anorganice, Rîmnicu — Vîlcea și Centrul de cercetări Rîmnicu-Vîlcea. La lucrările consfătuirii au participat cadre didactice din centrele universitare din țară, precum și numeroși cercetători din diferite institute de cercetare și proiectare.

Tematica lucrărilor prezentate a cuprins o sferă largă de preocupări, marcînd atît realizările obținute, cît și noile orientări ale cercetării științifice din domeniul chimiei analitice.

S-au prezentat circa 100 de comunicări științifice grupate în două secțiuni.

La deschiderea lucrărilor consfătuirii, a a luat cuvîntul tov. Gheorghe Gheorghe, președintele Consiliului județean al sindicatelor Vîlcea, care a evidențiat oportunitatea organizării unor astfel de manifestări tehnico-științifice, avînd în vedere realizările și sarcinile deosebite ce stau în fața cercetării științifice în actualul cincinal.

Au urmat apoi comunicările plenare: Optimizarea experimental — statistică a proceselor analitice — prof. C. Liteanu; Liganzi macrociclici, polieteri, criptanzi, catapinanzi, aplicații analitice — prof. C. Luca; Chimie analitică, știință sau artă — conf. G. E. Baiulescu.

Lucrările consfătuirii s-au desfășurat în continuare în două secțiuni.

Secțiunea I, Metode electrometrice și metode cromatografice, a cuprins numeroase comunicări din care se citează: Aplicații ale potențialelor de difuziune în electrochimia analitică — N. Bonciocat; Studiul polarografic asupra hidrochinonei, antrachinonei, naftochinonei și benzantronei — S. D. Popescu; Cromatografie de lichide sub presiune în fază inversă și prin perechi de ioni — V. Ilie; Metodă de determinare a gradului de grefare pentru copolimeri ABS — C. Constantinescu, E. Tomacu, A. Nica; Unele considerații privind criteriile de estimare a performanței separării în cromatografia pe strat subțire — S. Gocan, V. Liteanu, T. Hodișan, C. Liteanu; Metodă gazcromatografică pentru separarea și determinarea cantitativă a unor noxe din aer — I. Costov, Al. Lăzărescu; Separarea și identificarea unor pesticide prin cromatografie pe strat subțire — C. Sîrbu, C. Măruțoiu, C. Liteanu.

Secțiunea a II-a, Metode spectrometrice, Metode diverse, a cuprins de asemenea un număr mare de comunicări, din care se citează: Spectroscopia în infraroșu pirolitică. Aplicații în controlul de calitate — S. Bădilescu; Determinarea directă a Na, Fe, Cu, Zn, Pb și Mn din produse petroliere prin spectrofotometrie de absorbție atomică — M. Mănoiu, C. Manoliu, M. Păsculescu; Studiul caracterizării uleiurilor aditive prin spectroscopie în infraroșu — V. Tălpuș, N. Popescu, M. Focșa, N. Pătru; Determinarea ureei din ape reziduale — R. Stănescu, C. Constantinescu, M. Codoban; Determinarea biuretului în îngrășăminte cu azot protejate — S. Boiciuc, A. Neciu; Determinarea cantitativă simultană a alfa-naftolului și beta-naftolului — C. Constantinescu, A. Ionescu, E. Dumitrescu, I. Costov, L. Băloiu; Studiul și caracterizarea unui sistem de nebulizare pentru fotometria de flacără — E. Cordoș, A. Fodor, A. Popescu, S. Leoca, M. Cosma; Metode fizice, de analiză chimică, sisteme de etaloane, sintetice și aleatoare, sisteme de probe standard de control — D. Ciomîrtan; Analiza rapidă prin fluorescența razelor X a materiilor prime din industria sticlei — D. Ștefănescu, D. Ciomîrtan; Prezentarea ultimelor tipuri de spectrometre ale firmei VEB Carl Zeiss Jena — V. Vasilescu.

Consfătuirea s-a desfășurat într-un cadru organizatoric modern, la lucrări și discuții participînd numeroase cadre tinere, precum și specialiști de renume, care au imprimat un nivel științific ridicat acestei manifestări.

DOINA NICOARĂ

ALFRED SZABO
VIORICA PÎRVULESCU
FELICIA BLEJOIU

Influența presiunii de tabletare asupra parametrilor ce caracterizează structura poroasă a catalizatorilor

C.Z. 66.097.3

În lucrare se prezintă un studiu de corelație între factorii care determină structura poroasă a catalizatorului tabletat de NiO/Al_2O_3 și presiunea de tabletare. Datele experimentale au delimitat domeniul de difuziune și au fost găsite condițiile cele mai favorabile pentru tabletarea catalizatorului.

The corelations between the factors determining the porous structure of the pelletized NiO/Al_2O_3 catalyst and the tabletting pressure have been studied. Experimental data allowed to delimit the diffusion range and to find the most favourable conditions for tabletting the catalyst.

В работе описано изучение корреляции между факторами, определяющими пористую структуру, таблетированного NiO/Al_2O_3 катализатора и давлением таблетирования. Экспериментальные данные позволили определить область диффрузии. Установлены оптимальные условия таблетирования катализатора.

Studiul macrocineticii reacțiilor catalitice eterogene a scos în evidență necesitatea stabilirii structurii poroase optime a catalizatorilor.

În funcție de condițiile de lucru din reactor se impune în acest scop, studierea multitudinii factorilor din a căror interdependență se poate stabili domeniul optim: suprafața specifică, porozitatea, rezistența mecanică, coeficientul efectiv de difuziune, activitatea, selectivitatea, forma. O primă analiză de acest fel în literatura de specialitate a fost realizată de Boreskov [1]. Concluziile sale fiind calitative, determină numai caracterul formării structurii poroase optime a catalizatorilor.

Catalizatorul trebuie să se prezinte într-o formă potrivită, astfel încît reactantul fluid să traverseze stratul catalitic fără apariția unei căderi de presiune prea mari, sau viteza de curgere să prezinte o distribuție neregulată. Catalizatorii pot avea forme și dimensiuni diferite. Alegerea acestora depinde de natura catalizatorului și de cerința sistemului în care este folosit.

Structura de pori optimă pentru un catalizator se stabilește din condițiile de intensitate maximă a procesului, determinările de difuziune și porozitate conducînd la valori care corectează viteza maximă de desfășurare a acestuia, prin intermediul factorului de eficacitate. Stabilirea condițiilor de optim a structurii poroase depinde și de dimensiunile granulei. Astfel, la creșterea dimensiunilor granulelor de catalizator devine optimă structura monodispersă.

Determinarea valorilor concrete ale parametrilor care caracterizează structura poroasă optimă a catalizatorilor prezintă un mare interes practic în calculul reactorului. Lipsa unor relații cantitative a datelor privind interdependența între parametri structurii poroase și condițiile de preparare îngreunează aplicarea metodelor de calcul de optimizare a structurii poroase a catalizatorilor.

Studiul catalizatorilor tabletați prin presare a arătat [2—11] că în procesul de formare a structurii poroase se modifică simultan porozitatea și raza medie a porilor. Dispunînd de o dependență funcțională între aceste mărimi se poate calcula modificarea coeficientului efectiv de difuziune și a suprafeței interne a catalizatorului la modificarea structurii sale poroase și, ca rezultat final, să se determine structura optimă a catalizatorului.

Urmărind această idee, în această lucrare s-a studiat catalizatorul de compoziție 20% NiO depus pe suport de alumină activă, obținut prin tabletare la presiuni variabile.

Partea experimentală

Catalizatorul de NiO/Al_2O_3 a fost tabletat sub formă de cilindri la șase presiuni, cuprinse între 1 000 și 8 000 kgf/cm². Pentru fiecare presiune de tabletare s-au obținut mai multe tablete, pornind de la aproximativ 0,7 g pulbere (tabelul 1).

Cu probele astfel pregătite s-au efectuat determinări de:

— densitate reală, folosind metoda picnometrului și densitate aparentă, utilizînd metoda cu mercur;

— suprafață specifică, utilizînd metoda de adsorbție a azotului la temperatura azotului lichid (BET) pentru probele de catalizator în prealabil degazate;

Dr. chim. ALFRED SZABO, chim. VIORICA PÎRVULESCU și chim. FELICIA BLEJOIU, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

Nr. probei de catalizator	1	2	3	4	5	6
Presiunea de tabletare, kgf/cm²	1300	2550	3800	5100	6400	7650

Tabelul 2

Nr. probei de catalizator	Distribuţia de pori după rază (pondere %)							Volumul total de pori, cm³/g
	$r < 37{,}5$ Å	$37{,}5 \leqslant r \leqslant 100$ Å	$100 < r \leqslant 200$ Å	$200 < r \leqslant 300$ Å	$300 < r \leqslant 700$ Å	$700 < r \leqslant 1000$ Å	$1000 < r \leqslant 75000$ Å	
1	32,12	10,86	6,79	4,07	8,14	6,12	31,90	0,2254
2	45,72	13,57	8,14	2,72	10,31	5,97	13,57	0,1861
3	39,71	13,87	9,04	3,62	12,05	7,84	13,87	0,1652
4	36,93	17,03	6,94	4,41	10,10	9,14	15,45	0,1576
5	35,73	18,64	8,68	5,46	13,50	5,46	12,53	0,1447
6	36,57	18,45	10,18	10,82	7,32	5,41	11,45	0,1383

— porozitate, prin metoda penetrării mercurului sub presiune, folosind un porozimetru Carlo Erba 70 H;

— rezistenţă mecanică radială, prin comprimare, cu un aparat Wolpert tip ZR 60/300.

— coeficienţi efectivi de difuziune, prin metoda diafragmei Vicke-Kallenlach. S-a utilizat în acest scop sistemul binar de gaze azot—hidrogen, raportul maselor moleculare asigurînd o valoare ridicată a fluxurilor $(N_{H_2}/N_{N_2}) = -(M_{N_2}/M_{H_2})^{\frac{1}{2}}$, în plus în literatura de specialitate sînt publicate date concludente, referitoare la caracteristicile de difuziune ale acestor gaze în medii poroase [12, 13] şi se poate considera fără a face eroare prea mare că, în condiţiile de lucru (20—25°C, 1 atm) abaterea lor de la comportarea ideală este nesemnificativă, iar efectele difuziunii de suprafaţă neglijabile.

Valoarea coeficientului efectiv de difuziune s-a calculat după relaţia:

$$D_{ef} = \frac{md}{(c - c_0)\,S},\ \text{cm}^2/\text{s}$$

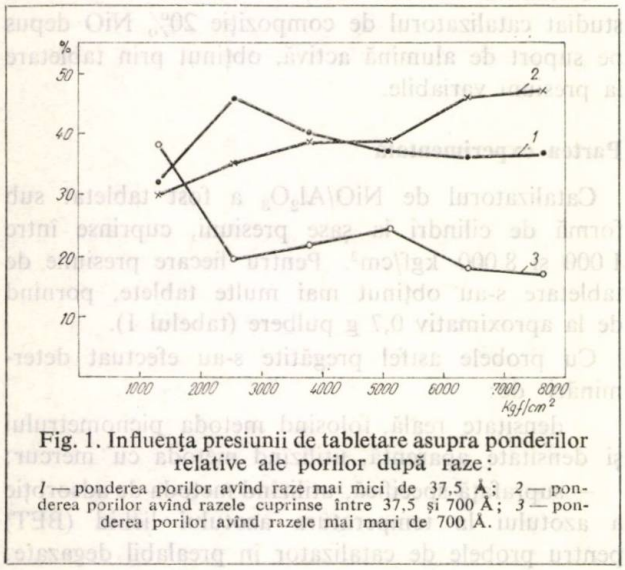


Fig. 1. Influenţa presiunii de tabletare asupra ponderilor relative ale porilor după raze:
1 — ponderea porilor avînd raze mai mici de 37,5 Å; *2* — ponderea porilor avînd razele cuprinse între 37,5 şi 700 Å; *3* — ponderea porilor avînd razele mai mari de 700 Å.

unde:

m este cantitatea de substanţă difuzată în unitatea de timp;
d — grosimea tabletei;
$(c - c_0)$ — diferenţa concentraţiilor unui gaz între cele două circuite;
S — suprafaţa expusă acţiunii gazelor.

Analiza gazelor s-a efectuat cu un cromatograf Cromatron GCH-F 18.3 (R.D.G.), cu programare de temperatură, prevăzut cu o coloană de 2 m lungime, umplută cu silicagel de granulaţie 40—50 mesh. Drept gaz purtător s-a utilizat argonul. Pentru calculul compoziţiei gazelor în celula de difuziune cromatograful a fost calibrat în prealabil pentru gazele respective.

Rezultate şi discuţii

Determinările de porozitate au furnizat informaţii privind particularităţile distribuţiilor de pori ale probelor de catalizator în funcţie de presiunea de tabletare (tabelul 2). Se observă o distribuţie largă a dimensiunii porilor pentru aceeaşi presiune de tabletare, care caracterizează o structură complexă. La presiunea de 1300 kgf/cm² macroporii ($r > 700$ Å), reprezintă jumătate din ponderea microporilor şi porilor medii ($r < 37{,}5$ Å; $37{,}5 \leqslant r \leqslant 700$ Å) şi puţin mai mult decît ponderea microporilor. Creşterea presiunii de tabletare la 2550 kgf/cm² determină o scădere la jumătate a ponderii macroporilor în favoarea creşterii ponderii microporilor şi porilor medii (fig. 1). Creşterea în continuare a presiunii de tabletare a determinat o scădere uşoară a ponderii macroporilor în favoarea creşterii ponderii porilor medii. Tendinţa ponderii microporilor este de a rămîne constantă, cît timp rezistenţa la comprimare a solidului nu este depăşită, ei reprezentînd, de fapt, porozitatea particulelor primare care nu este influenţată de variaţia presiunii de tabletare.

Abaterile de la aceste variaţii, observate pentru presiuni ridicate de tabletare, care constau în creşterea ponderii macroporilor şi scăderea ponderii

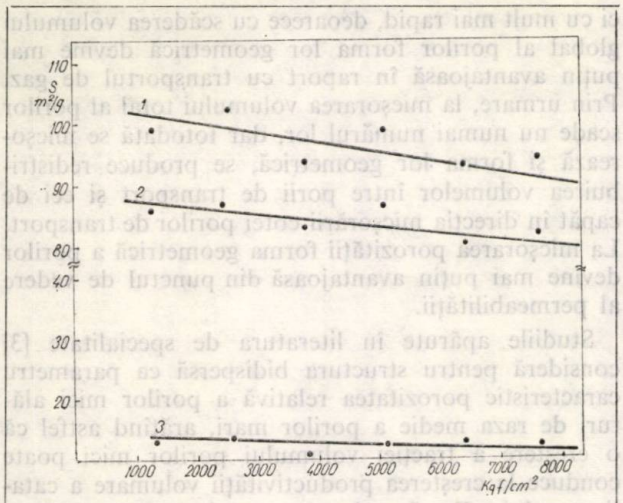


Fig. 2. Influenţa presiunii de tabletare asupra suprafeţei specifice totale (*1*), a suprafeţelor specifice datorată microporilor (*2*) şi a suprafeţei specifice a porilor avînd raze mai mari de 37,5 Å (*3*).

microporilor, se explică ca fiind datorate obturării microporilor, gîtuirii porilor sau apariţiei de fisuri. În ansamblu, se observă o variaţie a raportului pondere micropori/pondere macropori, cu creşterea presiunii de tabletare de la 1/1 pentru 1300 kgf/cm², la 2/1 pentru 2550 kgf/cm². Creşterea presiunii de tabletare peste 2550 kgf/cm (probele 3—6) nu mai afectează esenţial acest raport, rămînînd constant la valoarea 2/1.

Urmărind variaţia suprafeţei specifice a probelor cu creşterea presiunii de tabletare (fig. 2, curba *1*) se poate constata o uşoară scădere a acesteia. Dacă se compară variaţia suprafeţei datorate microporilor ($r < 37{,}5$ Å) şi suprafeţei datorate porilor cu $r > 37{,}5$ Å, la prima (fig. 2, curba *2*) scade pe cînd a doua (fig. 2, curba *3*) rămîne practic constantă.

Efectul presiunii de tabletare asupra suprafeţelor specifice se poate explica prin referire la datele legate de ponderea diferitelor domenii de pori (tabelul 2, fig. 1), precum şi la posibilitatea obturării unui mic procent din porii mici, deoarece suprafaţa majoritară a solidului este datorată porilor mici [14], modificarea ponderii porilor mari practic nu influenţează suprafaţa specifică.

Avînd în vedere că este probabil ca în urma creşterii presiunii de tabletare, unii pori să fie distruşi şi alţii înfundaţi (obturaţi) volumul specific de pori cît şi fracţia de goluri în granulele de catalizator trebuie să scadă, iar densitatea aparentă să crească, ceea ce s-a constatat experimental şi se poate urmării în diagramele prezentate în figura 3.

Urmărind variaţiile razelor medii pe fracţiuni din porozitatea totală şi pentru porozitatea totală în funcţie de presiunea de tabletare (fig. 4) se constată o scădere a razei medii pentru volumul total de pori şi a razei medii pentru fracţiunea de pori avînd razele cuprinse între 37,5—75 000 Å, pe cînd raza medie a microporilor ($r < 37{,}5$ Å) oscilează în jur de 15 Å. Această comportare în funcţie de presiunea de tabletare este perfect explicabilă, avînd în vedere datele de porozitate. Probele examinate conţin pori de două tipuri: macropori reprezentînd spaţiul liber între particulele de pulbere supusă presării şi micropori, porozitatea iniţială a particulelor de pulbere. Din datele de porozitate rezultă că la creşterea efortului de presare volumul global, raza predominantă şi volumul macroporilor se micşorează substanţial. Aşa cum s-a arătat, volumul şi dimensiunea porilor mici rămîn invariabile indiferent de efortul de pre-

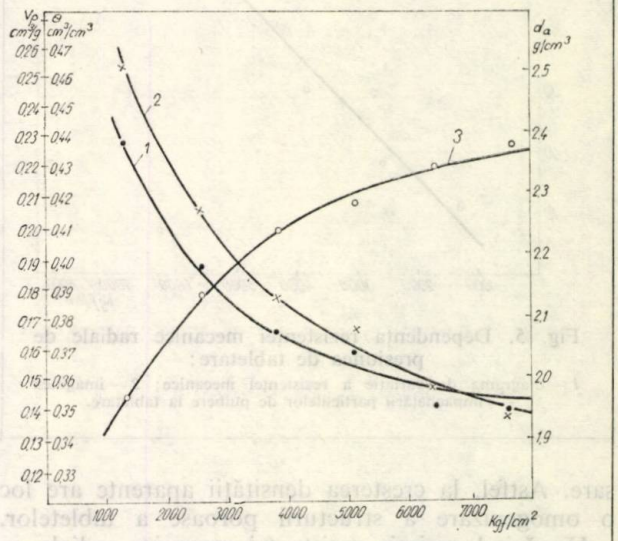


Fig. 3. Dependenţa volumului total de pori (*1*), a fracţiunii de goluri (*2*) şi a densităţii aparente (*3*) de presiunea de tabletare.

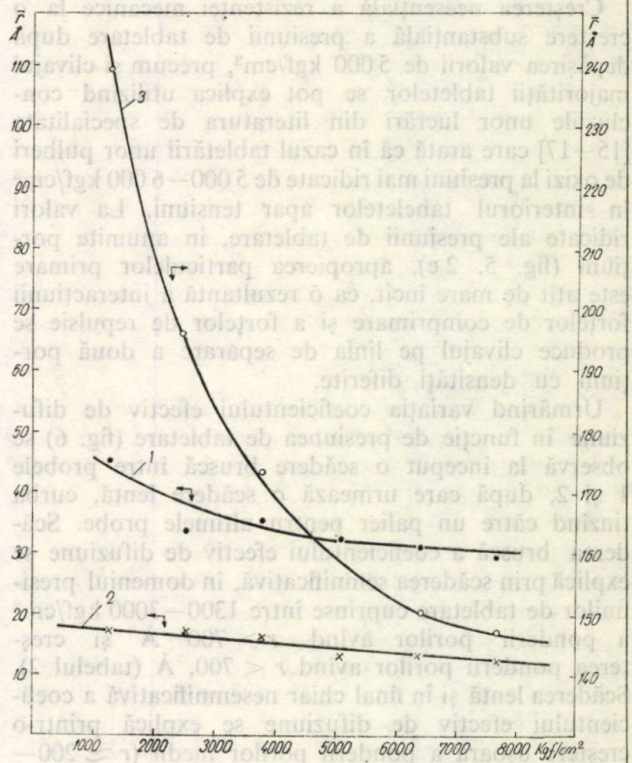


Fig. 4. Dependenţa razelor medii *r* pentru porozitatea totală (*1*) şi pentru funcţiunile de pori avînd razele mai mici de 37,5 Å (*2*) şi razele cuprinse între 37,5 şi 75.000 Å (*3*) de presiunea de tabletare.

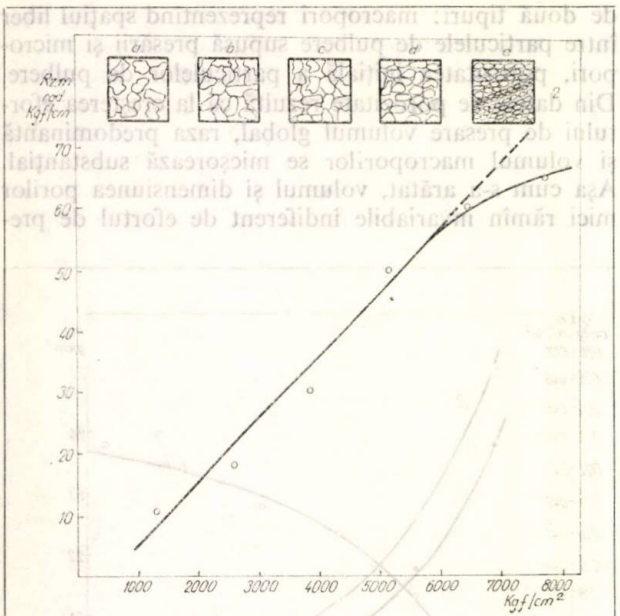


Fig. 5. Dependența rezistenței mecanice radiale de presiunea de tabletare:
1 — diagrama de variație a rezistenței mecanice; *2* — imaginea împachetării particulelor de pulbere la tabletare.

sare. Astfel, la creșterea densității aparente are loc o omogenizare a structurii poroase a tabletelor.

Urmărind variația rezistenței mecanice radiale cu creșterea presiunii de tabletare se constată o creștere liniară pînă la aproximativ 5 000 kgf/cm², după care rata creșterii rezistenței mecanice scade (fig. 5).

Creșterea neesențială a rezistenței mecanice la o creștere substanțială a presiunii de tabletare după depășirea valorii de 5 000 kgf/cm², precum și clivajul majorității tabletelor se pot explica utilizînd concluziile unor lucrări din literatura de specialitate [15—17] care arată că în cazul tabletării unor pulberi de oxizi la presiuni mai ridicate de 5 000—6 000 kgf/cm² în interiorul tabeletelor apar tensiuni. La valori ridicate ale presiunii de tabletare, în anumite porțiuni (fig. 5, 2 e), apropierea particulelor primare este atît de mare încît, ca o rezultantă a interacțiunii forțelor de comprimare și a forțelor de repulsie se produce clivajul pe linia de separare a două porțiuni cu densități diferite.

Urmărind variația coeficientului efectiv de difuziune în funcție de presiunea de tabletare (fig. 6) se observă la început o scădere bruscă între probele 1 și 2, după care urmează o scădere lentă, curba tinzînd către un palier pentru ultimele probe. Scăderea bruscă a coeficientului efectiv de difuziune se explică prin scăderea semnificativă, în domeniul presiunilor de tabletare cuprinse între 1300—3000 kgf/cm² a ponderii porilor avînd $r > 700$ Å și creșterea ponderii porilor avînd $r < 700$, Å (tabelul 2). Scăderea lentă și în final chiar nesemnificativă a coeficientului efectiv de difuziune se explică printr-o creștere ușoară a ponderii porilor medii ($r \approx 200$—300 Å), care spre sfîrșitul domeniului de tabletare tind către o valoare constantă.

În general, se poate afirma că micșorarea coeficientului efectiv de difuziune nu se produce proporțional cu scăderea părții de volum liber în tabletă, ci cu mult mai rapid, deoarece cu scăderea volumului global al porilor forma lor geometrică devine mai puțin avantajoasă în raport cu transportul de gaz. Prin urmare, la micșorarea volumului total al porilor scade nu numai numărul lor, dar totodată se micșorează și forma lor geometrică, se produce redistribuirea volumelor între porii de transport și cei de capăt în direcția micșorării cotei porilor de transport. La micșorarea porozității forma geometrică a porilor devine mai puțin avantajoasă din punctul de vedere al permeabilității.

Studiile apărute în literatura de specialitate [3] consideră pentru structura bidispersă ca parametru caracteristic porozitatea relativă a porilor mici alături de raza medie a porilor mari, arătînd astfel că o creștere a fracției volumului porilor mici poate conduce la creșterea productivității volumare a catalizatorului. După atingerea unei anumite valori-limită volumul porilor largi devine insuficient pentru a facilita transportul reactanților spre interiorul granulelor, ceea ce determină scăderea activității catalizatorului.

Calculul drumului liber mediu (λ) al moleculei de hidrogen la 20°C și 1 atm folosind relația indicată de Hirschfelder [18] (1187,5 Å $\geqslant \lambda \geqslant$ 997,8 Å) a permis ca pe baza determinărilor de porozitate să se considere pentru cazul studiat un mecanism de difuziune de tip Knudsen. Porii cu raze de peste 500 Å avînd o pondere mică nu se iau în considerare în stabilirea mecanismului de difuziune, ei favorizînd însă apropierea de suprafață a reactanților.

Utilizînd valorile experimentale obținute pentru fracția de goluri a probelor (θ) și coeficientul efectiv de difuziune (D_{ef}) s-au calculat factorii de sinuozitate (τ):

$$\tau = D_k \theta / D_{ef}$$

Coeficientul de difuziune Knudsen (D_k) și raza medie a porilor (r) fiind calculate prin utilizarea relațiilor din literatura de specialitate [19] între volumul specific de pori (V_p), suprafață specifică (s),

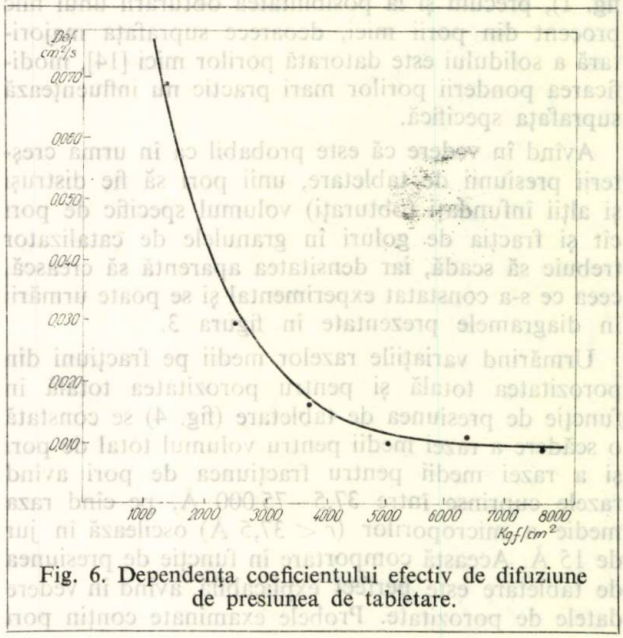


Fig. 6. Dependența coeficientului efectiv de difuziune de presiunea de tabletare.

Tabelul 3

Nr. probei de catalizator	Rezistența mecanică radială, kgf/cm	Densitatea aparentă, g/cm³	Densitatea reală, g/cm³	Raza medie a porilor, Å	Coeficientul de difuziune Knudsen, cm²/s	Fracțiunea de goluri din catalizator	Coeficientul efectiv de difuziune, cm²/s	Factorul de sinuozitate
1	10	1,9673	3,5352	45	0,052869	0,4435	0,068040	0,35
2	18	2,1321	3,5352	32	0,037596	0,3969	0,028820	0,52
3	30	2,2320	3,5352	35	0,041120	0,3685	0,016040	0,95
4	50	2,2701	3,5352	32	0,037596	0,3579	0,009970	1,34
5	60	2,3385	3,5352	31	0,036421	0,3385	0,010965	1,12
6	65	2,3744	2,5352	29	0,034071	0,3283	0,009810	1,14

temperatura de efectuare a determinărilor (T) și masa moleculară a gazului care difuzează (M):

$$D_k = 9700\, r \sqrt{VT/M}$$

$$r = 2\, V_p/S$$

Creșterea valorilor factorilor de sinuozitate (tabelul 3) se explică prin mărirea drumului pe care trebuie să-l parcurgă moleculele de fluid în probele obținute la presiuni din ce în ce mai ridicate, datorită construcțiilor și opturărilor care intervin ca urmare a creșterii presiunii de tabletare.

Din rezultatele prezentate se observă că variind presiunea de tabletare se pot regla porozitatea globală, densitatea aparentă, dimensiunile medii ale porilor și, indirect, celelalte proprietăți dependente de acestea.

Aducînd toate aceste mărimi la valoarea optimului necesar procesului catalitic în care se utilizează solide de acest tip (exemplu, reacția de metanizare a oxidului de carbon) se obține un catalizator cu o structură poroasă optimă.

În funcție de particularitățile de variație a parametrilor studiați funcție de presiunea de tabletare este necesară însă găsirea unui compromis care să conducă, pentru un interval restrîns de presiuni, la valori acceptabile ale tuturor mărimilor.

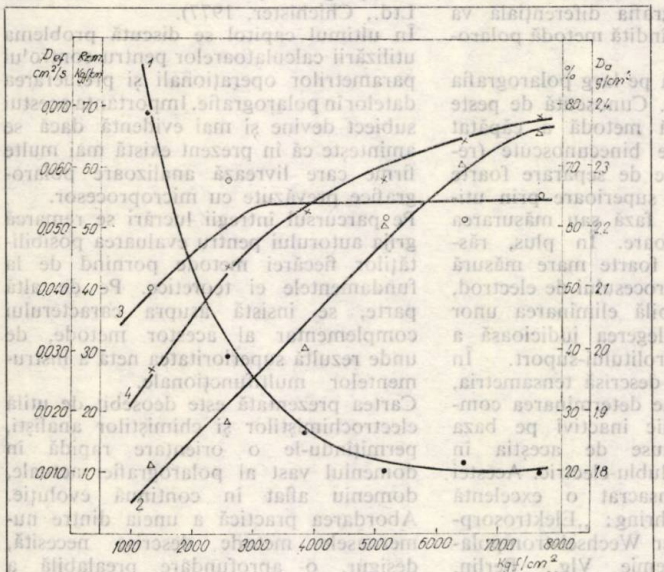


Fig. 7. Diagrame de corelație în funcție de presiunea de tabletare:
1 — coeficientul efectiv de difuziune; *2* — rezistența mecanică radială; *3* — ponderea porilor avînd raze mai mici de 200 Å; *4* — densitatea aparentă.

Astfel, pentru catalizatorul luat în studiu nu prezintă interes tabletele obținute la o presiune mai mare de 3 000 kgf/cm² (fig. 7) coeficientul efectiv de difuziune fiind mic, în jurul acestei presiuni ponderea porilor avînd razele mai mici de 200 Å atingînd valoarea maximă.

Pentru a asigura o viață cît mai lungă catalizatorului, pe lîngă alte proprietăți rezistența sa mecanică trebuie să fie mare, limitele sale de acceptabilitate fiind calculate în funcție de caracteristicile reactorului și condițiile de operare.

Analizîndu-se curba dependenței rezistenței mecanice de presiunea de tabletare din figura 7 s-ar putea accepta probe tabletate la presiuni mari. Acest lucru, însă, nu este posibil, pe de o parte datorită faptului că se obțin valori mici ale coeficientului efectiv de difuziune, iar pe de altă parte datorită faptului că la presiuni de tabletare care depășesc valoarea de 5000—6000 kgf/cm² în tablete apar tensiuni care conduc la produse instabile, care clivează sau se sfărîmă.

Pentru catalizatorul luat în studiu se observă (fig. 7) o creștere bruscă, între 1 300 și 2 550 kgf/cm², a ponderii porilor cu raze mai mici de 200 Å, interval după care apare tendința unui palier.

În acest caz, ținînd seama de cele afirmate anterior, optimul corespunde unor valori ale presiunii de tabletare mai mari de 2 000 kgf/cm².

Pe baza acestor observații, precum și a variațiilor celorlalți parametri luați în studiu, se poate propune ca domeniu de presiuni de tabletare care asigură pentru acest catalizator o structură poroasă optimă, intervalul 1500—3000 kgf/cm².

În concluzie, se poate afirma că din ansamblul datelor privind structura poroasă, rezistența mecanică și proprietățile de difuziune, se ajunge printr-un stadiu de corelație la stabilirea unui domeniu optim de presiuni de tabletare pentru un catalizator dat, care să asigure obținerea unei porozități optime a acestuia. De asemenea se poate stabili mecanismul de difuziune determinant de viteză, care în cazul catalizatorului luat în studiu este de tip Knudsen.

Bibliografie

1. BORESKOV, G. K., Khim. Prom. 1947, p. 257
2. MARANVILLE, M. B., KESSLER, D. P. și GREENKORN, R. A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals 16, 1977, p. 327
3. REȘETOV, V. A., Zhur. priklad. Khim. 50, 1977, p. 1458
4. VOLKOVICI, YU. M. și SOSENKIN, V. E., Doklady, Alad. Nauk. S,S.S.R., 243, 1978, p. 133
5. USENOV, B. Z., BIADILOV, N., BIDAIBEKOV, E. și FASMAN, A. B., Zhur. fiz. Khim., 52, 1978, p. 688

6. NAGAO, M., YOKOTA, Y. şi MORIMOTO, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **51**, 1978, p. 2423
7. BUCH, A. şi DÜRR, D., Z. Physik B, **29**, 1978, p. 265
8. GOLIKOV, B. I. şi SALIK, A. E., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **248**, 1979, p. 902
9. PREVOST, J. H., Internat. J. Eng. Sci. **19**, 1980, p. 787
10. RICE, R. W., FREIMAN, S. W. şi MECHOLSKY, Jr., J. J., J. Amer. Ceram. Soc. **63**, 1980, p. 129
11. YEN-SHIN SHYR şi ERNST, W. R., J. Catalysis **63**, 1980, p. 425.
12. SATTERFIELD, C. N. şi CADLE, P. I., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **7**, 1968, p. 256
13. WEISZ, P. B. şi SCHWARTZ, A. B., J. Catalysis **4**, 1962, p. 248
14. BOHRA, J. M., JOHN, P. T. şi JOGLEKARR, G. D., J. Sci. Ind. Res. **30**, 1971, p. 444
15. FUREN, E. L., GERNET, D. V. şi SEMENOVA, T. A., Kataliza i Kataliz. **13**, 1975, p. 107
16. FUREN, E. L., GERNET, D. V. şi SEMENOVA, T. A., Kim. Prom. 1972, p. 45
17. BRAŞOVEANU, I., BLEJOIU, S. I., SZABO, A., ROTARU, P. şi NICOLESCU, I. V., Rev. Romaine Chim., **25**, 1980, p. 1150
18. HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F. şi BIRD, R. B., „Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley Publ. Co., New-York, 1954
19. SATERFIELD, C. N., „Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis". M.I.T. PRES. Cambridge, Massachussetts, London, 1970.

Intrat în redacţie: 23. III. 1981

recenzii

A. M. BOND: Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. **Metode polarografice moderne în chimia analitică.** Ed. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1980, XIII + 518 p

Lucrarea lui A. M. Bond apare la circa 20 de ani după o carte cu un titlu asemănător (H. Schmidt, M. von Stackelberg: „Modern Polarographic Methods," Ed. Academic Press, New York, 1963). Avînd în vedere progresele însemnate realizate în acest domeniu, ca şi răspîndirea explozivă a metodelor polarografice moderne în practica analitică, o nouă lucrare de sinteză este binevenită. Cei interesaţi au astfel posibilitatea de a se informa asupra unor tehnici analitice foarte sensibile, adecvate pentru determinări de compuşi organici sau minerali în cele mai diverse materiale.

După un scurt capitol cu caracter introductiv şi istoric, în capitolul 2 autorul tratează problema utilizării sistematice a metodelor polarografice, ţinînd cont de natura proceselor de electrod şi de posibilităţile instrumentelor moderne.

În capitolul 3 se prezintă pe scurt polarografia clasică, acest capitol fiind justificat prin faptul că progresele în domeniul utilizării analitice a polarografiei au rezultat din efortul de a se depăşi unele limitări şi inconveniente ale variantei clasice. Principiile teoretice ale polarografiei în curent continuu sînt schiţate foarte sumar, autorul accentuînd importanţa alegerii condiţiilor de lucru în funcţie de caracteristicile procesului de electrod. Capitolul 4 descrie unele variante ale polarografiei clasice (polarografia rapidă cu timp de picurare controlat, polarografia cu eşantionare sau integrare a curentului, polarografia derivativă şi cea substractivă). Spaţiul larg acordat polarografiei în curent continuu reflectă utilitatea acestei metode în caracterizarea proceselor de electrod cu aplicaţii analitice, ca şi performanţele superioare ce se pot obţine prin modificări minore, deci cu aparatură destul de simplă.

Capitolul următor este consacrat voltametriei cu baleiaj liniar şi tehnicilor înrudite. Deosebindu-se de polarografia clasică prin viteza mult mai mare de variaţie a potenţialului în timp, această metodă permite obţinerea polarogramei în cîteva fracţiuni de secundă, putînd concura cu succes cu metodele optice în privinţa rapidităţii. Tehnicile moderne de convoluţie sau deconvoluţie, bazate pe prelucrarea digitală a semnalului, permit determinări precise chiar şi în sisteme cu mai mulţi componenţi. Se remarcă, de asemenea, perspectivele vollametriei cu variaţia în trepte a potenţialului, metodă care elimină influenţa negativă exercitată de curentul capacitiv asupra sensibilităţii.

Puls-polarografia, cu cele două variante principale: puls-polarografia normală şi cea diferenţială, este descrisă în capitolul 6. Aceste metode se bazează pe aplicarea unor impulsuri scurte de potenţial şi efectuarea măsurării după un interval de timp suficient de lung (zeci de milisecunde), cînd curentul capacitiv devine practic nul, curentul faradayc avînd totuşi o valoare semnificativă. Se ating astfel limite de detecţie foarte joase, ce ajung pînă la 10^{-8} M în cazul puls-polarografiei diferenţiale. Avînd în vedere şi celelalte caracteristici ale acestei metode (rezoluţie şi capacitate de separare excelente), nu este surprinzătoare afirmaţia autorului conform căreia puls-polarografia diferenţială va deveni cea mai răspîndită metodă polarografică de analiză.

Capitolul 7 tratează pe larg polarografia în curent alternativ. Cunoscută de peste 30 de ani, această metodă a căpătat pe lîngă avantajele binecunoscute (rezoluţie şi capacitate de separare foarte bune) performanţe superioare prin utilizarea detecţiei de fază sau măsurarea armonicilor superioare. În plus, răspunsul depinde în foarte mare măsură de reversibilitatea procesului de electrod, ceea ce face posibilă eliminarea unor interferenţe prin alegerea judicioasă a compoziţiei electrolitului-suport. În acelaşi capitol este descrisă tensametria, metodă care permite determinarea compuşilor electrochimic inactivi pe baza modificărilor produse de aceştia în structura stratului dublu-electric. Acestei metode i s-a consacrat o excelentă monografie (H. Jehring: „Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie". Akademie Vlg., Berlin, 1974), din păcate nesemnalată în bibliografia capitolului respectiv.

În capitoul 8 se prezintă diverse metode cu răspîndire mai restrînsă. Între acestea se remarcă două metode consacrate: polarografia cu undă dreptunghiulară şi cronopotenţiometria cu curent alternativ controlat — denumire dată de autor polarografiei oscilografice introduse de Heyrovsky. Alte metode (radiopolarografia, polarografia coulostatică), deşi sînt cunoscute de 20—30 de ani şi prezintă avantaje substanţiale, au fost utilizate sporadic datorită lipsei unor aparate de serie. Autorul anticipează însă o extindere a utilizării acestor metode ca urmare a progreselor recente în domeniul instrumentaţiei.

Cea mai sensibilă metodă polarografică, voltametria inversă, este tratată în capitolul 9. În cadrul acestei metode se obţin valori mari ale curentului faradayc, datorită preconcentrării electrochimice a analistului, ceea ce conduce la limite de detecţie foarte joase, apropiate de cele caracteristice, analizei prin activare. Sînt descrise principalele tipuri de electrozi utilizaţi în voltametria inversă şi se compară diverse tehnici de redizolvare ţinînd cont de natura electrodului. În mod surprinzător, autorul nu citează una dintre lucrările fundamentale consacrate acestei metode (F. Vydra, K. Štulik, E. Juláková: „Eletrochemical Stripping Analysis," Ed. Ellis Horwood Ltd., Chichister, 1977).

În ultimul capitol se discută problema utilizării calculatoarelor pentru controlul parametrilor operaţionali şi prelucrarea datelor în polarografie. Importanţa acestui subiect devine şi mai evidentă dacă se aminteşte că în prezent există mai multe firme care livrează analizoare polarografice prevăzute cu microprocesor.

Pe parcursul întregii lucrări se remarcă grija autorului pentru evaluarea posibilităţilor fiecărei metode pornind de la fundamentele ei teoretice. Pe de altă parte, se insistă asupra caracterului complementar al acestor metode, de unde rezultă superioritatea netă a instrumentelor multifuncţionale.

Cartea prezentată este deosebit de utilă electrochimiştilor şi chimiştilor analişti, permiţîndu-le o orientare rapidă în domeniul vast al polarografiei actuale, domeniu aflat în continuă evoluţie. Abordarea practică a uneia dintre numeroasele metode descrise necesită, desigur, o aprofundare prealabilă a literaturii consacrate metodei alese, indicaţiile bibliografice de la sfîrşitul fiecărui capitol fiind din acest punct de vedere destul de cuprinzătoare.

F. G. BĂNICĂ

DAN GEANĂ
EUGEN SĂLCIANU
EUGEN PINCOVSCHI

Metodă matriceală de calcul al funcțiilor termodinamice standard în sisteme multicomponente

C.Z. 681.3

În lucrare se prezintă o reprezentare matricială a funcțiilor termodinamice standard, conform sistemului de referință adoptat de Barin și colaboratorii. S-a elaborat un program FORTRAN, utilizabil pentru tabelarea datelor termodinamice standard și în calcule de echilibru chimic și de faze. Sistemul de reacție multicomponent, de reducere a bioxidului de sulf la sulf elementar, este analizat ca exemplu de calcul.

The paper presents a matrix representation of the thermodynamic standard functions in relation with a reference system suggested by Barin and coworkers. A FORTRAN programme was elaborated which can be used for tabulating the thermochemical standard data and for chemical and phase equilibria computations. The multicomponent reaction system of sulfur dioxide reduction to elemental sulfur is analysed as an example of calculation.

В работе приводится матричное описание стандартных термодинамичёских функций, в соответствии с системой отсчета, предложенной Бэрином и сотр. Разработана программа FORTRAN применяемая для составления таблицы стандартных термодинамических данных и для расчета химических и фазовых равновесий. В качестве расчетного примера анализируется многокомпонентная система реакции восстановления двуокиси серы до элементарной серы.

Pentru o serie de calcule din ingineria chimică, în special de echilibre chimice și de faze, sînt necesare funcțiile termodinamice standard. În calculele de echilibre chimice se folosesc entalpiile libere standard de formare a speciilor chimice [1—3]. Acestea sînt tabelate în literatura de specialitate, unele din cele mai utilizate culegeri de date fiind [4, 5].

Se știe că funcțiile termodinamice, cu excepția entropiei, nu pot fi calculate în valoare absolută, pentru utilizări practice fiind necesară raportarea lor la o bază aleasă convențional ca referință.

Cel mai cunoscut și utilizat sistem de referință este convenția că entalpiile de formare a elementelor chimice pure în starea lor stabilă la temperatura T și 1 atm sînt zero. Conform principiului al III-lea al termodinamicii, entropia substanțelor cristaline pure este zero la $T = 0$ K. Fixînd astfel convențional punctele de zero ale entalpiei și entropiei, entalpia liberă este definită univoc. Dacă se introduc entropiile de formare și entalpiile libere de formare, rezultă modul uzual de tabelare a funcțiilor termodinamice standard de formare [4, 5].

După cum observă Barin și colaboratorii [6, 7], în tabelele JANAF și SWS [5] se alege, de fapt, un număr infinit de stări de referință pentru entalpia substanțelor pure, în consecință și pentru entalpia liberă. Aceasta, deoarece mărimile de formare a elementelor chimice la orice temperatură, sînt considerate zero.

Pentru a elimina acest neajuns, Barin și colaboratorii [6, 7] au adoptat o singură bază de referință conform căreia entalpiile elementelor pure în starea lor stabilă la 25°C și 1 atm sînt considerate zero. Vom numi acest sistem de referință, BKK. De menționat că în tabelele JANAF și SWS se dau atît funcțiile de formare $(\Delta^f H_i^0(T)$, $\Delta^f G_i^0(T)$, cît și funcții de entalpie liberă $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$, entalpii de încălzire $(H_T^0 - H_{298}^0)$ și entropii-standard. Într-o lucrare anterioară [8] s-a discutat reprezentarea matriceală referitoare la sistemul JANAF.

În lucrare se propune o reprezentare matriceală similară, pentru sistemul de referință BKK. Se prezintă o serie de valori obținute pentru un sistem de reacție multicomponent, reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar.

Se discută modul de trecere de la o bază de referință la cealaltă și se compară valorile funcțiilor termodinamice standard de formare calculate după sistemul BKK cu cele din tabelele JANAF și SWS.

Dr. ing. DAN GEANĂ, ing. EUGEN SĂLCIANU și prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

De menţionat că în lucrări anterioare tabelelor BKK, au fost utilizate practic funcţii de acelaşi tip [9—12]. Reprezentarea matriceală din această lucrare este bazată pe ideile introduse iniţial de Wiederkehr [13] şi Desré şi colaboratorii [11]. Pe baza metodei prezentate în [8] şi a algoritmului de mai jos, s-a elaborat un program FORTRAN denumit „FTSTAND", care poate fi utilizat fie pentru obţinerea unor tabele de date termodinamice de tip JANAF sau BKK, fie ca subprogram în calcule de echilibru chimic în condiţii adiabate.

Funcţiile termodinamice standard în sistemul BKK

Entalpia molară standard, $H_i^0(T)$, a unei substanţe pure, i, la 1 atm şi temperatura T este obţinută prin integrarea ecuaţiei $(\partial H/\partial T)_P = C_p$:

$$H_i^0(T) = H_i^0(298) + \int_{298}^{T} C_{p_i}\,\mathrm{d}T \qquad (1)$$

unde notaţia 298 semnifică 298,15 K. Alegînd convenţional $H_i^0(298) \equiv \Delta^f H_i^0(298)$, entalpia de formare standard, care la elemente se adoptă zero, conform BKK, ecuaţia devine:

$$H_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) + \int_{298}^{T} C_{p_i}\,\mathrm{d}T \qquad (2)$$

Cînd substanţa suferă în intervalul $298-T$, o transformare de fază izobară notată $(k) \rightleftharpoons (k+1)$ la temperatura T_k, ecuaţia (2) devine:

$$H_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) + \int_{298}^{T_k} C_{p_i}^{k}\,\mathrm{d}T + \Delta^t H_i^k + \int_{T_k}^{T} C_{p_i}^{k+1}\,\mathrm{d}T \qquad (2')$$

Desigur pot fi considerate în ecuaţia (2) şi alte transformări de fază, asociindu-se termeni corespunzători.

Entropia molară se obţine ca o ecuaţie similară:

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \int_{298}^{T_k} C_{p_i}^{k}\,\mathrm{d}T/T + \Delta^t H_i^k/T_k + \int_{T_k}^{T} C_{p_i}^{k+1}\,\mathrm{d}T/T \qquad (3)$$

Entalpia liberă (Gibbs) rezultă din definiţia:

$$G_i^0(T) = H_i^0(T) - TS_i^0(T) \qquad (4)$$

Se observă că această funcţie variază continuu la punctele de transformare de fază, în timp ce entalpia şi entropia prezintă la aceste temperaturi, discontinuităţi.

Pentru o reacţie oarecare, j, scrisă simbolic:

$$\sum_{i=1}^{c} \nu_{ij} A_i = 0 \qquad (j = 1,2,\ldots R)$$

rezultă funcţiile de reacţie standard:

$$\Delta^r H_j^0(T) = \sum_i \nu_i H_i^0(T); \qquad \Delta^r S_j^0(T) = \sum_i \nu_i S_i^0(T) \qquad (5)$$

$$\Delta^r G_j^0(T) = \sum_i \nu_i G_i^0(T)$$

Ecuaţiile (5) se aplică şi pentru reacţii de formare, devenind, de exemplu, pentru entalpia liberă:

$$\Delta^f G_i^0(T) = G_i^0(T) + \sum_e \nu_e G_e^0(T) \qquad (6)$$

unde suma se referă la elementele în stare stabilă, din reacţia de formare a compusului i.

Ecuaţia (6) permite trecerea de la datele calculate în baza BKK, la cele tabelate în JANAF, SWS şi, deci, compararea valorilor funcţiilor corespunzătoare.

Ecuaţiile (2), (4) permit stabilirea unei legături cu funcţiile de entalpie liberă din tabelele JANAF şi SWS. Astfel, notînd funcţia de entalpie liberă $(G_T^0 - H_{298}^0)/T \equiv B$ se obţine entalpia liberă din tabelele BBK cu relaţia:

$$G_i^0(T) = B_i T + H_i^0(298) \equiv B_i T + \Delta^f H_i^0(298) \qquad (7)$$

care permite şi trecerea inversă, de la valorile $G_i^0(T)$, în convenţia BKK, la B_i, din tabelele JANAF şi SWS.

Sistemul de referinţă BKK prezintă avantajul eliminării termenilor corespunzători elementelor [8], avînd un singur nivel de referinţă, analog celui din geografie, respectiv exprimarea altitudinii faţă de nivelul mării.

De menţionat că pentru expresiile care folosesc în termodinamica chimică potenţialul chimic standard raportat la starea de component pur, există identitatea $\mu_i^0(T) \equiv G_i^0(T)$.

Reprezentarea matriceală a funcţiilor termodinamice standard în sistemul BKK

Se va utiliza procedura propusă în [8] pentru funcţiile în sistemul de referinţă JANAF, în vederea construirii unei reprezentări matriceale similare pentru funcţiile exprimate în convenţia BKK. Reprezentarea matriceală prezintă avantaje pentru calculul unor sisteme multicomponente pe calculatoare electronice.

În general, capacităţile calorice la presiune constantă (1 atm) C_p, sînt cunoscute (tabelate) ca funcţii de temperatură de forma:

$$C_{p_i} = \sum_{j=1}^{N} a_{ij} f_j(T) \qquad (8)$$

Substanţe fără transformări de fază în intervalul 298-T

În acest caz ecuaţiile (2—4) devin:

$$H_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}[H_j(T) - H_j(298)] \qquad (9)$$

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}[S_j(T) - S_j(298)] \qquad (10)$$

$$G_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) - TS_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij} \cdot [G_j(T) - G_j(298)] \quad (11)$$

utilizînd notaţiile:

$$H_j(T) = \int_c^T f_j(T)\,dT \quad (12)$$

$$S_j(T) = \int_{c'}^T f_j(T)\,dT/T \quad (13)$$

$$G_j(T) = H_j(T) - S_j(T) \quad (14)$$

unde c şi c' sînt constante. Desigur, în locul ecuaţiei (11) se poate utiliza ecuaţia (4).

Se consideră cunoscute (tabelate) valorile entalpiilor de formare standard, $\Delta^f H_i^0(298)$ şi ale entropiilor-standard $S_i^0(298)$, la $T = 298{,}15$ K.

Introducînd notaţiile:

$$a_{i,N+1} = \Delta^f H_i^0(298) - \sum_{j=1}^{N} a_{ij} H_j(298) \quad (15)$$

$$a_{i,N+2} = S_i^0(298) - \sum_{j=1}^{N} a_{ij} S_j(298) \quad (16)$$

$$H_{N+1}(T) = 1; \qquad H_{N+2}(T) = 0 \quad (17)$$

$$S_{N+1}(T) = 0; \qquad S_{N+2}(T) = 1 \quad (18)$$

ecuaţiile (9) — (11) pot fi scrise în forma:

$$H_i^0(T) = \sum_{j=1}^{N+2} a_{ij} H_j(T) \quad (19)$$

$$S_i^0(T) = \sum_{j=1}^{N+2} a_{ij} S_j(T) \quad (20)$$

$$G_i^0(T) = \sum_{j=1}^{N+2} a_{ij} G_j(T) \quad (21)$$

Ecuaţiile (19) — (21) pot fi scrise matriceal:

$$\| H_i^0(T) \| = \| a_{ij} \| \cdot \| H_j(T) \| \quad (22)$$

$$\| S_i^0(T) \| = \| a_{ij} \| \cdot \| S_j(T) \| \quad (23)$$

$$\| G_i^0(T) \| = \| a_{ij} \| \cdot \| G_j(T) \| \quad (24)$$

Pentru o funcţie C_p cu N = 5 de forma:

$$C_{pi} = a_{i1} + a_{i2}T + a_{i3}T^2 + a_{i4}T^3 + a_{i5}T^{-2} \quad (25)$$

matricea $||a_{ij}||$ se construieşte din datele tabelate [4—7], iar cei trei vectori vor fi [8]:

$$|| H_j(T) ||^t = || T,\ T^2/2,\ T^3/3,\ T^4/4,\ -1/T,\ 1,\ 0 || \quad (26)$$

$$|| S_j(T) ||^t = || \ln T,\ T,\ T^2/2,\ T^3/3,\ -1/2\,T^2,\ 0,\ 1 || \quad (27)$$

$$|| G_j(T) ||^t = || T(1 - \ln T),\ T^2/2,\ -T^3/6,\ -T^4/12,\ -1/2\,T,\ 1,\ -T || \quad (28)$$

Pe baza procedurii prezentate s-a scris o subrutină în limbaj FORTRAN în cadrul programului FTSTAND [8] cu următorul algoritm:

a) se calculează vectorii $||H_j(T)||$, $||S_j(T)||$, $||G_j(T)$ cu ecuaţiile (26) — (28) la temperatura T;

b) se construieşte matricea $||a_{ij}||$, primele N coloane cu datele de capacitate calorică, ecuaţia (8), iar coloanele N + 1 şi N + 2 cu ecuaţiile (15) — (18);

c) se calculează vectorii $\| H_i^0(T) \|$, $\| S_i^0(T) \|$, $\| G_i^0(T) \|$ cu ecuaţiile (22) — (24).

Substanţe cu transformări de fază în intervalul 298 — T

Dacă în intervalul de temperatură 298 — T substanţele suferă transformări de fază, procedura menţionată trebuie modificată corespunzător. Capacităţile calorice se modifică la fiecare transformare de fază. Pentru faza k se poate scrie:

$$C_{pi}^k = \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k f_j(T) \quad (29)$$

dacă se înregistrează transformarea de fază $k \to k + 1$ ecuaţiile (9) — (11) devin:

$$H_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k (H_j(T_k) - H_j(298)) + \Delta^t H_i^k + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^{k+1} (H_j(T) - H_j(T_k)) \quad (30)$$

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k (S_j(T_k) - S_j(298)) + \Delta^t H_i^k/T_k + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^{k+1} (S_j(T) - S_j(T_k)) \quad (31)$$

$$G_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(298) - TS_i^0(298) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k (G_j(T_k) - G_j(298)) + \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^{k+1} (G_j(T) - G_j(T_k)) \quad (32)$$

Se menţionează din nou că în locul ecuaţiei (32) se poate utiliza ecuaţia (4). În unele aplicaţii sînt, însă, necesare numai funcţiile $G_i^0(T)$, atunci fiind posibilă utilizarea directă a ecuaţiei (32).

Ecuaţiile (15), (16) se modifică corespunzător în forma:

$$a_{i,N+1}^{k+1} = \Delta^f H_i^0(298) - \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k H_j(298) + \sum_{j=1}^{N} \left(a_{ij}^k - a_{ij}^{k+1}\right) H_j(T_k) + \Delta^t H_i^k \quad (33)$$

$$a_{i,N+2}^{k+1} = S_i^0(298) - \sum_{j=1}^{N} a_{ij}^k S_j(298) + \sum_{j=1}^{N} \left(a_{ij}^k - a_{ij}^{k+1}\right) S_j(T_k) + \Delta^t H_i^k/T_k \quad (34)$$

Ultimele relaţii pot fi scrise ca relaţii de recurenţă:

$$a_{i,N+1}^{k+1} = a_{i,N+1}^k + \Delta^t H_i^k + \sum_{j=1}^{N} \left(a_{ij}^k - a_{ij}^{k+1}\right) H_j(T_k) \quad (35)$$

$$a_{i,N+2}^{k+1} = a_{i,N+2}^k + \Delta^t H_i^k/T_k + \sum_{j=1}^{N} \left(a_{ij}^k - a_{ij}^{k+1}\right) S_j(T_k) \quad (36)$$

Tabelul 1

DATELE TERMOCHIMICE STANDARD

Mărimi standard / Component	$\Delta^f H^0_{298}$, kcal/mol	S^0_{298}, kcal/mol	$Cp_i = a_{i_1} + a_{i_2} T + a_{i_3} T^2 + a_{i_4} T^{-2}$				Sursa
			a_{i_1}	a_{i_2}	a_{i_3}	a_{i_4}	
S(g)	66,780	40,09	5,26	$-0,1 \cdot 10^{-3}$	0	$0,36 \cdot 10^5$	[7]
S_2(g)	30,750	54,5	8,72	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0	$-0,9 \cdot 10^5$	[7]
S_3(g)	35,0	65,954	13,766	$0,076 \cdot 10^{-3}$	0	$-1,512 \cdot 10^5$	[7]
S_4(g)	45,0	77,9	19,73	$0,75 \cdot 10^{-3}$	0	$-1,7 \cdot 10^5$	[7]
S_5(g)	26,53	76,7	25,45	$0,203 \cdot 10^{-3}$	0	$-3,931 \cdot 10^5$	[7]
S_6(g)	23,60	84,58	31,49	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0	$-4,11 \cdot 10^5$	[7]
S_7(g)	24,60	94,192	37,263	$0,261 \cdot 10^{-3}$	0	$-5,578 \cdot 10^5$	[7]
S_8(g)	23,145	101,13	43,302	$0,221 \cdot 10^{-3}$	0	$-5,446 \cdot 10^5$	[7]
SO(g)	1,6	53,0	8,26	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0	$-1,0 \cdot 10^5$	[7]
SO_2(g)	−70,94	59,3	10,38	$2,54 \cdot 10^{-3}$	0	$-1,42 \cdot 10^5$	[6]
SO_3(g)	−94,59	61,34	13,658	$6,536 \cdot 10^{-3}$	$-1,847 \cdot 10^{-6}$	$-3,086 \cdot 10^5$	[6]
COS(g)	−33,90	55,3	11,33	$2,18 \cdot 10^{-3}$	0	$-1,83 \cdot 10^5$	[6]
CS_2(g)*	21,37	36,17	11,847	$3,173 \cdot 10^{-3}$	$-0,873 \cdot 10^{-6}$	$-1,676 \cdot 10^5$	[6]
C (grafit)	0	1,372	0,026	$9,307 \cdot 10^{-3}$	$-4,155 \cdot 10^{-6}$	$-0,345 \cdot 10^5$	[6]
CO(g)	−26,42	47,216	6,79	$0,98 \cdot 10^{-3}$	0	$-0,11 \cdot 10^5$	[6]
CO_2(g)	−94,05	51,066	10,55	$2,16 \cdot 10^{-3}$	0	$-2,04 \cdot 10^5$	[6]
CH_4(g)	−17,88	44,5	2,975	$18,329 \cdot 10^{-3}$	$-4,303 \cdot 10^{-6}$	$-0,346 \cdot 10^5$	[6]
H_2O(g)	−57,795	45,106	7,17	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0	$0,08 \cdot 10^5$	[7]
H_2S(g)	−4,9	49,16	7,02	$3,68 \cdot 10^{-3}$	0	0	[6]
O_2(g)	0	49,005	7,16	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	$0,4 \cdot 10^5$	[6]
H_2(g)	0	31,21	6,52	$0,78 \cdot 10^{-3}$	0	$0,12 \cdot 10^5$	[6]
N_2(g)	0	45,77	6,66	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0	0	[6]

* Entalpia de transformare la 319 K este 6,5 kcal/mol
Entropia de transformare la 319 K este 20,376 cal/mol.K

Tabelul 2

FUNCȚIILE TERMODINAMICE STANDARD ALE COMPONENȚILOR SISTEMULUI DE REDUCERE A SO_2 LA SULF ELEMENTAR

Mărime standard / Component	T = 600 K				T = 800 K			
	H^0_i, kcal/mol	S^0_i, cal/mol.K	G^0_i, kcal/mol	G^0_i, (JANAF) kcal/mol	H^0_i, kcal/mol	S^0_i, cal/mol.K	G^0_i, kcal/mol	G^0_i, (JANAF) kcal/mol
S(g)	68,4149	43,891	42,080	—	69,4679	45,406	33,143	—
S_2(g)	33,2519	60,265	−2,907	−2,816	34,9808	62,751	−15,220	−15,124
S_3(g)	38,9104	74,964	−6,068	—	41,6112	78,847	−21,466	—
S_4(g)	50,7703	91,204	−3,952	—	54,7504	96,927	−22,792	—
S_5(g)	33,5763	92,894	−22,16	—	38,5309	100,071	−41,483	—
S_6(g)	32,4334	104,909	−30,512	—	38,5826	113,751	−52,418	—
S_7(g)	34,942	117,967	−35,838	—	42,1987	28,4	−60,522	—
S_8(g)	35,327	129,172	−42,177	−42,126	43,7912	141,343	−69,283	−69,558
SO(g)	3,968	58,449	−31,102	−31,055	5,6231	60,829	−43,040	−42,993
SO_2(g)	−67,702	66,724	−107,737	−107,734	−65,3296	70,132	−121,435	−121,448
SO_3(g)	−90,218	71,307	−133,003	−132,867	−86,883	76,097	−147,761	−147,464
COS(g)	−30,493	63,106	−66,357	−67,539	−27,998	66,691	−80,351	−80,541
CS_2(g)	31,538	64,941	−7,584	−7,491	27,6958	48,403	−21,074	−20,929
C(grafit)	0,947	34,863	−1,1445	−1,1358	1,8307	47,52	−1,9709	−1,9592
CO(g)	−24,256	52,214	−55,584	−55,574	−22,766	54,356	−66,251	−66,083
CO_2(g)	−90,917	52,232	−125,856	−125,842	−88,589	61,575	−137,8495	−137,818
CH_4(g)	−14,711	51,676	−45,716	−45,715	−11,960	55,617	−56,453	−56,435
H_2O(g)	−55,270	50,927	−85,826	−85,824	−53,474	53,506	−96,2796	−96,269
H_2S(g)	−2,282	55,180	−35,390	−35,368	−0,363	57,936	−46,7115	−46,695
O_2(g)	2,229	54,144	−30,257	−30,248	3,785	56,38	−41,3195	−41,303
H_2(g)	2,094	36,056	−19,539	−19,544	3,512	38,095	−26,964	−26,972
N_2(g)	2,148	50,735	−28,292	−28,286	3,623	52,855	−38,661	−38,642

Deci, la fiecare transformare de fază elementele matriceale $a_{i,\,N+1}$ și $a_{i,\,N+2}$, se recalculează cu ecuațiile (35), (36). Funcțiile termodinamice standard se calculează cu ecuațiile (19) — (21), cu coeficienții a_{ij}^{k+1}. Ecuațiile matriceale devin:

$$\| H_i^0(T) \| = \| a_{ij}^{k+1} \| \cdot \| H_j(T) \| \quad (37)$$

$$\| S_i^0(T) \| = \| a_{ij}^{k+1} \| \cdot \| S_j(T) \| \quad (38)$$

$$\| G_i^0(T) \| = \| a_{ij}^{k+1} \| \cdot \| G_j(T) \| \quad (39)$$

Tabelul 3

VALORILE ENTALPIILOR LIBERE STANDARD DE FORMARE A COMPONENȚILOR SISTEMULUI DE REDUCERE A SO_2 LA SULF ELEMENTAR

Compus	$\Delta^f G^0_{600}$, kcal/mol			$\Delta^f G^0_{800}$, kcal/mol			$\Delta^f G^0_{1000}$, kcal/mol		
	JANAF	BKK		JANAF	BKK		JANAF	BKK	
		$S_{(l)} \rightarrow$ compus	$S_{(g)} \rightarrow$ compus		$S_{(g)} \rightarrow$ compus	$S_{2(g)} \rightarrow$ compus		$S_{(g)} \rightarrow$ compus	$S_{2(g)} \rightarrow$ compus
S(l)	0	0	−47,765	−1,269	—	—	—	—	—
S(g)	47,669	47,765	0	40,586	0	40,753	37,748	0	37,927
S_2(g)	8,575	8,451	−87,079	0	−81,506	0	0	−75,854	0
S_3(g)	—	10,969	−132,326	—	−120,895	1,364	—	−109,374	4,407
S_4(g)	—	18,764	−172,296	—	−155,363	7,649	—	−138,404	13,301
S_5(g)	—	6,235	−232,590	—	−207,198	−3,433	—	−181,772	7,863
S_6(g)	—	3,562	−283,028	—	−253,376	−6,758	—	−219,533	8,029
S_7(g)	—	3,951	−330,440	—	−292,523	−7,252	—	−254,639	10,850
S_8(g)	3,440	3,255	−378,865	−9,066	−334,427	−8,403	13,346	−290,069	13,347
SO(g)	−10,235	−10,2945	−48,0595	−14,761	−55,5235	−13,770	−14,998	−52,951	−15,024
SO_2(g)	−71,790	−71,801	−119,566	−72,574	−113,259	−72,506	−69,071	−106,909	−68,982
SO_3(g)	−81,919	−81,9385	−129,703	−78,213	−118,9255	−78,1725	−70,260	−108,156	−70,229
COS	−45,587	−46,4045	−94,1695	−50,368	−91,8635	−51,1005	−50,859	−89,505	−51,578
CS_2	5,036	4,919	−90,611	−3,847	−85,389	−3,883	−4,164	−80,095	−4,241
H_2S	−10,125	−10,171	−56,936	−12,162	−52,89	−12,137	−9,847	−47,724	−9,797
CO	−39,311	−39,3105		−43,612	−43,6205		−47,859	−47,873	
CO_2	−94,458	−94,454		−94,556	−94,559		−94,628	−94,630	
CH_4	− 5,493	−5,492		−0,53	−0,554		4,625	4,596	
H_2O	−51,156	−51,167		−48,646	−48,6565		−46,040	−46,058	

Algoritmul de calcul este următorul:

a) se calculează vectorii $\| H_j(T) \|$, $\| S_j(T) \|$, $\|G_j(T)\|$ cu ecuațiile (26) — (28) la temperatura T;

b) se construiește matricea $\| a_{ij}^{k+1} \|$, primele N coloane cu datele de capacitate calorică ale fazei $k+1$ (ecuația 29), iar coloanele $N+1$ și $N+2$ cu ecuațiile (35), (36);

c) se calculează vectorii $\| H_i^0(T) \|$, $\| S_i^0(T) \|$, $\| G_i^0(T) \|$ cu ecuațiile (37) — (39).

Exemple de aplicare a metodei matriceale

Programul „FTSTAND" a fost testat pe un sistem multicomponent de reacție, reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar. Componenții considerați și datele termochimice standard utilizate, după BKK [6, 7], sînt redate în tabelul 1.

Rezultatele calculului funcțiilor termodinamice standard în sistemul BKK sînt prezentate în tabelul 2, pentru două temperaturi (600 și 800 K). Valorile sînt practic identice cu cele din tabelele BKK [6, 7], în limitele erorilor în simplă precizie date de calculator.

În același tabel sînt redate și valorile $G_i^0(T)$ care rezultă din tabelele JANAF pe baza funcției de entalpie liberă, cu ecuația (7). Mărimile sînt în concordanță deplină (în limita erorilor) pentru toate substanțele.

În tabelul 3 se prezintă pentru comparație valorile entalpiilor libere standard de formare după tabelele JANAF [4] și, respectiv, calculate după datele din această lucrare cu ecuația (6). Trebuie observat că în cazul compușilor cu sulf, infinitatea stărilor de referință din tabelele JANAF este complicată și de schimbarea substanței pure de referință. Astfel, pentru temperaturi cuprinse între 298 K și punctul de topire, substanța de referință este S (rombic), între punctul de topire și fierbere — S (lichid), iar peste punctul de fierbere — S_2 (gaz).

Faptul este reflectat în tabelul 3 de valorile $\Delta^f G_i^0(T)$ calculate cu ecuația (6), dar considerînd corespunzător substanța pură de referință: (*a*) S (gaz) și respectiv S_2(g) la $T = 800$ și 1000 K; (*b*) S (gaz) și respectiv S (lichid) la 600 K.

Concluzii

Tabelarea funcțiilor termodinamice standard conform ecuațiilor (2) — (4), după Barin și colaboratorii [6, 7] prezintă avantaje față de sistemele de referință utilizate anterior. Expresiile (6), (7) care dau legătura între diferite moduri de tabelare a datelor termodinamice pot fi ușor folosite pentru transformări corespunzătoare.

Reprezentarea matriceală a funcțiilor termodinamice standard este utilă la alcătuirea unui fișier de date termochimice necesare activității de cercetare și proiectare tehnologică. De asemenea, metoda matriceală prezentată în această lucrare, prin programul FTSTAND, constituie o etapă de bază în calculele echilibrelor chimice și de faze în sisteme multicomponente.

Notații

A_i — specie chimică (compus chimic) într-un sistem sau într-o reacție;

a_{ij} — elementele unei matrice definite prin ecuațiile (8), (15), (16) și respectiv (29), (35), (36);

C_{pi}^k — capacitatea calorică la presiune constantă a compusului chimic, i, faza k;

c — număr de specii chimice (compuși chimici);

$f_j(T)$ — funcţii de temperatură definite în ecuaţia (8);
$G_j(T)$ — funcţie de temperatură definită în ecuaţia (14), element al vectorului $\| G_j(T) \|$;
$G_i^0(T)$ — entalpia liberă standard (Gibbs);
$\Delta^f G_i^0(T)$ — entalpia liberă standard de formare;
$\Delta^r G_i^0(T)$ — entalpia liberă standard de reacţie, ecuaţia (5);
$H_j(T)$ — funcţie de temperatură definită în ecuaţia (12), element al vectorului $\| H_j(T) \|$;
$H_i^0(T)$ — entalpia-standard;
$\Delta^f H_i^0(T)$ — entalpia-standard de formare;
$\Delta^t H_i^k$ — entalpia de transformare a fazei k;
$\Delta^r H_j^0(T)$ — entalpia-standard de reacţie, ecuaţia (5);
N — număr de termeni în funcţia C_{pi} (ecuaţia 8);
$S_j(T)$ — funcţie de temperatură definită în ecuaţia (13), element al vectorului $\| S_j(T) \|$;
$S_i^0(T)$ — entropia-standard;
T — temperatura absolută;
T_k — temperatura de transformare a fazei k;
ν_i — coeficient stoichiometric (negativ pentru reactanţi şi pozitiv pentru produsele unei reacţii);
ν_e — coeficient stoichiometric pentru un element chimic în reacţia de formare.

Bibliografie

1. Van ZEGGEREN, F. şi STOREY, S. H., The Computation of chemical Equilibria, Cambridge Univ. Press, 1970.
2. SMITH, W. R., Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives, vol. 5, Academic Press, New York, 1980; Ind. Eng. Chem. Fundam., **19**, 1980, p. 1.
3. GEANĂ, D., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 433, p. 1171; Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 43, p. 363.
4. ***JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, iun. 1971.
5. STULL, D. R., WESTRUM, E. F. şi SINKE, G. C., The Chemical Thermodynamics of organic Compounds, Willey, New-York, 1969 (trad. în l. rusă), Mir, Moskva, 1971).
6. BARIN, I. şi KNACKE, O., Thermochemical properties of inorganic Substances, Springer, Berlin, 1973.
7. BARIN, I. KNACKE, O. şi KUBASCHEWSKI, O. Ibid,. Suppl., Springer, Berlin, 1977.
8. GEANĂ, D., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1058.
9. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. şi DANZIG, G. B. J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 751
10. MAREK, J. şi HOLUB, R., Coll. Czech. Chem. Commun. **29**, 1964, p. 1085
11. DESRÉ, P. DURAND, F. şi BONNIER, E., Rev. Hautes Temperatures et Refractaires, **1**, 1964, p. 321.
12. DENIEL, Y., Thermodynamique chimique, Ed. J. Bousquet, Masson. Paris, 1969, p. 129.
13. WIEDERKEHR, R. R. V., J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 1192.

Intrat în redacţie: 22. III. 1982.

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Sc, Y, La-Lu, Seltenerdelemente: A 5 — Y, La und Lanthanide Geochemie; C 8 — Sc, Y, La und Lanthanide Verbindungen mit Schwefel (Sulfidhalogenide, Sulfate, Salze witerer Schwefelsäuren); D — 1 Sc, Y, La-Lu Coordination Compounds; D — 3 Coordination Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sc, Y, La-Lu, Pămînturi rare: A5 — Y, La şi lantanide, Geochimie; C 8 — Sc, Y, La şi lantanide — Compuşi cu sulf (sulfohalogenuri, sulfaţi, săruri ale altor acizi ai sulfului); D — 1 Sc, Y, La-Lu Compuşi coordinativi; D — 3 Compuşi coordinativi,** Springer Verlag, Berlin, 1981.

Pînă în prezent, în cadrul tratatului Gmelin, scandiului, ytriului şi lantanidelor le-a fost dedicată o serie de 18 volume, aceasta urmînd să fie completată cu altele, aflate în pregătire. Datorită importanţei acestor elemente, lantanidele s-au bucurat de un tratament preferenţial în cadrul acţiunii de completare a tratatului Gmelin. Alături de bor, uraniu şi compuşii organometalici, studiul lantanidelor şi al elementelor înrudite a constituit principala preocupare a institutului care editează această lucrare enciclopedică.

Volumul A 5 tratează despre geochimia ytriului, lantanului şi a pămînturilor rare, despre abundenţa acestor elemente pe glob şi răspîndirea lor, ciclul magmatic şi modalităţile de apariţie a elementelor menţionate în rocile magmatice, prezenţa lor în faze pegmatitice, precum şi în faze hidrotermale. Volumul prezintă un interes deosebit pentru geochimişti, dar conţine numeroase date utile şi pentru chimistul care se ocupă de valorificarea acestor elemente din diverse surse minerale. Informaţiile din literatură conţinute în acest volum sînt puţin accesibile şi aproape necunoscute chimistului.

Volumul C 8 continuă prezentarea compuşilor anorganici ai scandiului, ytriului şi lantanidelor, tratînd despre tiohalogenuri, sulfaţi şi sărurile altor acizi ai sulfului. Evident, sulfaţii ocupă cea mai mare parte a volumului, dar un spaţiu însemnat este rezervat şi sulfiţilor, tiosulfaţilor, amidosulfaţilor, etilsulfaţilor, precum şi unor săruri duble sau bazice înrudite. Sînt prezentate în detaliu condiţiile de obţinere, datele cristalografice şi spectroscopice referitoare la clasele de combinaţii menţionate. Volumul sintetizează un număr imens de date, din publicaţii şi reviste dintre cele mai variate. Pentru chimistul care lucrează într-un fel sau altul cu aceste elemente, volumul reprezintă o colecţie de informaţii inegalabilă.

În volumele D 1 şi D 3 (volumul D 2 încă nu a apărut, aflîndu-se în pregătire) sînt tratate combinaţiile coordinative ale scandiului, ytriului şi lantanidelor, prezentînd date interesante pentru chimistul anorganician. În primul capitol sînt discutate proprietăţile generale de complexare a elementelor amintite, factorii care determină capacitatea lor de a forma combinaţii coordinative, geometria moleculară şi numărul de coordinare, stabilitatea cinetică şi termodinamică, natura legăturii în complecşi. Urmează apoi tratarea diferitelor clase de combinaţii complexe, sistematizate după natura atomului donor. Printre compuşii în care donorul este azotul, se numără complecşii cu amoniac, hidrazină, amine, porfirine şi ftalocianine şi liganzi macrociclici. Este interesant de notat că majoritatea acestor compuşi au fost studiaţi după anul 1960, din cauza stabilităţii lor mai reduse decît a complecşilor cu liganzi donori de oxigen. Aceasta se reflectă şi prin volumul capitolului următor, care tratează complecşii cu liganzi donori de azot şi oxigen. În acest capitol sînt prezentaţi complecşii cu aminoacizi şi acizi policarboxilici derivaţi de la amine şi hidrazine. Numărul liganzilor de acest tip este considerabil. Volumul D 3 tratează complecşii cu atomi donori de oxigen: complecşi cu apă, mono- şi polialcooli, fenoli, aldehide, dicetone şi policetone (cei mai numeroşi), chinone, eteri şi heterocicluri cu oxigen. Unii dintre aceşti complecşi prezintă interes datorită volatilităţii lor, care permite separarea lantanidelor pe cale cromatografică. Cele două volume dedicate combinaţiilor complexe — ambele publicate în limba engleză — dau o imagine completă asupra unui capitol de importanţă primordială în chimia lantanidelor. Combinaţiile complexe reţin atenţia prin structura lor, care adeseori implică numere de coordinare mari, neobişnuite pentru alte elemente. Separarea lantanidelor reprezintă o operaţie dificilă, dar importantă în tehnologia de obţinere a acestor elemente, cu numeroase aplicaţii în tehnica modernă (laseri, sticle speciale, tehnică nucleară). De aceea, volumul acesta va stîrni interesul unui număr mare de cercetători, cărora le pune la dispoziţie o monografie deosebit de utilă.

Trebuie menţionată cu plăcere citarea lucrărilor unor autori români (P. Spacu şi colab.) care au adus contribuţii la chimia pămînturilor rare.

I. HAIDUC

RAUL MIHAIL
SORIN HANȚ

Aplicarea algoritmului Gear la simularea proceselor radicalice

C.Z. 681.3

În simularea proceselor ce decurg printr-un mecanism radicalic intervin dificultăți specifice generate de proprietățile acestuia. Lucrarea prezintă o metodă, bazată pe utilizarea algoritmului Gear, prin care aceste dificultăți sînt eliminate. Exemplificările s-au făcut considerîndu-se cazul simplu al pirolizei etanului; modul de lucru și concluziile desprinse se pot generaliza și pentru alte procese care se desfășoară după un mecanism radicalic.

The simulation of processes having a radicalic mechanism raises specific difficulties generated by their properties. The baber presents a method based on Gear algorithm wich eliminates these difficulties. The relatively simple case of ethane pyrolysis is used as an example of application of the method. The working procedure and conclusions can be generally used to other processes wich follow a radicalic mechanism.

При симулировании процессов, протекающих через радикальный механизм появляются специфические трудности, связанные с их свойствами. В работе предлагается метод, основанный на применении алгоритма Gear, позволяющий устранить эти трудности. Приведены некоторые примеры, основанные на простом случае пиролиза этана; способ работы и выводы могут быть распространены и на другие радикальные процессы.

I. Obiectiv

Caracteristic pentru un număr apreciabil de procese chimice de importanță majoră, mecanismul radicalic prezintă cîteva proprietăți generale:

— existența mai multor etape, componente ale mecanismului: inițiere, propagare a lanțului, întrerupere etc.;

— viteză mare de desfășurare a unor etape;

— formarea de intermediari activi în concentrații mici față de speciile moleculare din sistem.

În simularea acestor procese intervin dificultăți specifice, ce decurg tocmai din proprietățile generale ale mecanismelor radicalice. Relativ recent (în ultimii 10 ani), s-au propus unele algoritme care elimină, cel puțin în parte, aceste dificultăți. Unul dintre aceste algoritme (Gear, 1971, [1]), este expus cu detalii de aplicare. În acest scop, s-a ales pentru ilustrare procesul de piroliză a etanului, piroliza fiind un exemplu tipic de reacție radicalică și, totodată, unul dintre cele mai eficiente procedee de prelucrare a produselor petroliere în scopul obținerii de nesaturate și aromate. S-a preferat etanul, deoarece este un exemplu simplu, dar complet, în ceea ce privește scopul urmărit, pentru acesta existînd și o bogată literatură, utilă pentru comparații.

Prof. ing. RAUL MIHAIL, Institutul politehnic — București. Facultatea de de utilaj și ingineria proceselor chimice.
Ing. SORIN HANȚ, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

Modul de lucru și concluziile desprinse din studiul pirolizei etanului, luată ca exemplu, se pot generaliza și pentru alte procese care se desfășoară după un mecanism radicalic.

II. Metode de simulare

1. *Calculul distribuției de produși*

Ecuațiile de bilanț masic pentru speciile participante la reacții, în regim izoterm și izobar, sînt:

$$dC_i/dt = \sum_{j=1}^{S} a_{ij} v_j \quad i = 1, \ldots, N \qquad (1)$$

Se presupune că reacțiile incluse de mecanism sînt elementare și, deci, ordinul acestora este același cu molecularitatea.

Distribuția produșilor se obține prin integrarea ecuațiilor de bilanț masic, condițiile inițiale fiind:

$$C_i(0) = C_i^0 .$$

Ecuațiile diferențiale de ordinul 1 reprezentate prin ecuația (1) sînt neliniare și simultane, iar soluția lor analitică este imposibil de obținut, ceea ce impune recurgerea la soluții numerice.

Concentrațiile radicalilor sînt foarte mici față de concentrațiile speciilor moleculare, sistemul fiind denumit rigid, deoarece soluțiile ecuațiilor diferențiale diferă ca ordin de magnitudine, raportul de

rigiditate (raportul dintre valoarea proprie a sistemului, maximă și cea minimă) variind între 10^{15} și 10^5. Metodele clasice de integrare asigură stabilitatea integrării numerice numai prin utilizarea unui pas mic [10], ceea ce duce la un efort de calcul mare. Această dificultate poate fi parțial redusă prin utilizarea unor ipoteze simplificatoare ca aceea a stării cvasistaționare pentru radicali [10, 2, 4], sau prin folosirea sistemelor reduse de ecuații diferențiale [10], care nu pot fi însă general aplicate. Algoritmul Gear realizează o apreciabilă reducere a timpului de calcul, fără repercusiuni defavorabile asupra rezultatelor.

2. *Sursele reducerii timpului de calcul*

Rezolvarea problemei propuse într-un timp cît mai scurt constituie un obiectiv important, mai ales cînd este vorba de un studiu de simulare, care, în afară de aspectul economic (cost, timp de calcul), trebuie să fie și funcțional, prin furnizarea rezultatelor în timp real. De aceea, se impune o analiză a factorilor care determină mărimea efortului de calcul la integrarea numerică, sistemele rigide fiind mari consumatoare de timp în cazul utilizării metodelor uzuale. În ordinea importanței acești facori sînt:

— mărimea sistemului și gradul de rigiditate al acestuia;

— intervalul de timp pe care se face integrarea;

— numărul de operații elementare pe care îl presupune algoritmul utilizat pentru realizarea unui pas.

Pentru un sistem și un interval date se va analiza influența ultimilor doi factori asupra timpului de calcul, precum și dependența acestora de condițiile integrării.

A. Pasul utilizat în integrare depinde la rîndul său de:

A.1) mărimile absolute ale variabilelor dependente;

A.2) diferențele relative dintre variabilele dependente;

A.3) eroarea impusă calculului numeric;

A.4) gradul de convergență al soluției;

A.5) mărimea pasului de start;

A.6) performanțele algoritmului în ceea ce privește pasul și ordinul utilizat;

A.7) precizia metodei față de erorile de rotunjire.

Tratînd global factorii A.1., A.2., A.3., A.4., ca fiind invarianți pentru analiza care interesează, se specifică doar că, în cazul mecanismelor de reacție bazate pe scheme radicalice, apar specii chimice în concentrații mici, întinse pe un domeniu mare de variație (10^{-20} la 10^{-4} moli/cm^3). Chiar după atingerea stării cvasistaționare, radicalii au concentrații de circa 10^{-10} moli/cm^3, față de speciile moleculare ale căror concentrații sînt de circa 10^{-5} moli/cm^3. Raportul de rigiditate este deci mare la timpi mici (10^{10}) și încă destul de mare (10^5) după atingerea stării cvasistaționare, moment în care, evident, dificultatea integrării se reduce. În aceste condiții, este necesară utilizarea unei alocări duble de memorie pentru variabilele ce intervin în calcule, asigurînd astfel 15 cifre semnificative. Aceasta afectează automat timpul de calcul, în sensul măririi acestuia, dar, indiferent de metodă, alocarea dublă trebuie utilizată.

A.5. *Alegerea pasului de start; mecanismul reacției în faza de start*

Alegerea pasului de start depinde de algoritmul utilizat, de densitatea cerută rețelei pe care se face

Tabelul 1

MECANISMUL DE REACȚIE AL PIROLIZEI ETANULUI

Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V
Compuși C_2H_6	C_2H_6:$CH_3^\bullet$	C_2H_6; $CH_3^\bullet$; CH_4; $C_2H_5^\bullet$	C_2H_6; $CH_3^\bullet$; CH_4; $C_2H_5^\bullet$; C_2H_4; H·; C_4H_{10}; C_3H_8	C_2H_6; $CH_3^\bullet$; CH_4; $C_2H_5^\bullet$; C_2H_4; H·; C_4H_{10}; C_3H_8; H_2
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^\bullet$	$C_2H_6 \rightleftarrows CH_3^\bullet + CH_3^\bullet$			→
	$CH_3^\bullet + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^\bullet$	$CH_3^\bullet + C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + C_2H_5^\bullet$		→
			$C_2H_5^\bullet \rightleftarrows C_2H_4 + H$	→
		$C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$		→
		$2C_2H_5^\bullet \rightarrow C_4H_{10}$		→
		$2C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$		→
		$CH_3^\bullet + C_2H_5^\bullet \rightarrow C_3H_8$		→
			$H^\bullet + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^\bullet$	$H^\bullet + C_2H_6 \rightleftarrows H_2 + C_2H_5^\bullet \rightarrow$
			$H^\bullet + C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_6$	→
			$CH_3^\bullet + H_2 \rightarrow CH_4 + H^\bullet$	$CH_3^\bullet + H_2 \rightleftarrows CH_4 + H^\bullet \rightarrow$
Reacții: 1	1; 1′; 2	1; 1′; 2; 2′; 4; 8; 9; 7	1; 1′; 2; 2′; 4; 8; 9; 7; 6; 5; 3′; 4′	1; 1′; 2; 2′; 4; 8; 9; 7; 4′; 5; 6; 3′; 5′; 3

Tabelul 2

EVALUĂRI DE EXPONENȚIALE PE CALCULATOR

τ_1	k_1	EXP $(-k_1 \tau_1)$	$1 - \text{EXP}(-k_1 \tau_1)$	$[C_2H_6]_I$	$[CH_3^{\cdot}]_I$	Semnificație fizică
1.E-10	0.09	1.00000000	0.0	$[C_2H_6]^0$	0	reacția nu a demarat
1.E-08	0.09	1.00000000	0.0	$[C_2H_6]^0$	0	reacția nu a demarat
1.E-07	0.09	0.99999999	1.E-08	$\neq[C_2H_6]^0$	>0	reacția demarează
1.E-06	0.09	0.99999991	9.E-08	$\neq[C_2H_6]^0$	>0	reacția a demarat
1.E-03	0.09	0.99991000	9.E-05	$\neq[C_2H_6]^0$	>0	reacția a demarat

integrarea și de particularitățile schemei cinetice utilizate. Aceste elemente impun limite între care poate fi ales pasul inițial. Luînd drept exemplu piroliza etanului, se analizează desfășurarea etapelor inițiale ale reacției. Trebuie observat că, pentru a se ajunge la mecanismul final, complet dezvoltat, sistemul trebuie să parcurgă cinci etape-„cheie", caracterizate de prezența în sistem a anumitor produși, rezultați din reacțiile posibile în etapa precedentă. În tabelul 1 este prezentată schema de reacție, marcîndu-se etapele-„cheie" reacția-„cheie" din fiecare etapă, precum și compușii existenți în sistem la începutul fiecărei etape.

Descrierea în detaliu a primelor două etape, cu precizarea condițiilor la capetele intervalelor în care s-a discretizat mecanismul, este suficientă pentru evaluarea valorilor minimă și maximă ale pasului de start.

Etapa I: $t = 0$

— ca substanță capabilă să reacționeze, în sistem există numai etan, în concentrație $[C_2H_6]^0$ (condiție inițială);

— pe parcursul etapei, cu o durată τ_1, este posibilă numai reacția:

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3^{\cdot} \qquad (1)$$

— viteza acestei reacții, egală cu viteza cu care se transformă etanul, este:

$$v_1 = -d[C_2H_6]/dt = k_1[C_2H_6]$$

— condițiile finale rezultă din integrarea ecuației precedente:

$$\int_{[C_2H_6]^0}^{[C_2H_6]_I} d[C_2H_6]/[C_2H_6] = -\int_0^{\tau_1} k_1 dt,$$

respectiv:

$$[C_2H_6]_I = [C_2H_6]^0 e^{-k_1\tau_1},$$

iar concentrația radicalilor metil va fi conform stoichiometriei:

$$[CH_3^{\cdot}]_I = 2[C_2H_6]^0 (1 - e^{-k_1\tau_1}).$$

Desigur, τ_1 reprezintă un interval infim de timp; practic, însă, trebuie văzut cît de mic se poate alege acest interval, astfel încît să se depășească eroarea cu care calculatorul poate aproxima exponențiala respectivă (tabelul 2). Trebuie menționat faptul că observația rămîne valabilă și în cazul integrării numerice, aceasta presupunînd în toate cazurile calcule afectate de erori mai mari decît cele care intervin la o simplă evaluare de funcție.

Rămîne acum de văzut cît de mare poate fi ales τ_1. Pentru aceasta, analiza următoarei etape este edificatoare.

Etapa II: $t = \tau_1$

— substanțele existente în sistem capabile să reacționeze sînt etanul și radicalii metil;

— reacțiile posibile în această etapă sînt:

$$C_2H_6 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2CH_3^{\cdot} \qquad (1)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5^{\cdot} \qquad (2)$$

— vitezele acestor reacții sînt:

$$v_1 = k_i[C_2H_6] - k_1'[CH_3^{\cdot}]^2,$$

$$v_2 = k_2[CH_3^{\cdot}][C_2H_6];$$

— vitezele de formare pentru cei doi compuși sînt:

$$d[CH_3^{\cdot}]/dt = 2v_1 - v_2,$$

$$-d[C_2H_6]/dt = v_1 + v_2.$$

Se vor integra aceste ecuații, folosind metoda Euler, care, pentru scopul de față, se poate considera îndeajuns de exactă; durata acestei etape se consideră τ_2. Variația de concentrație pentru radicalii metil este:

$$\Delta[CH_3^{\cdot}]_{II} = (2k_1[C_2H_6]_I - 2k_1'[CH_3^{\cdot}]_I^2 - k_2[CH_3^{\cdot}]_I[C_2H_6]_I)\tau_2.$$

Continuarea reacției este posibilă numai în cazul în care concentrația radicalilor metil la sfîrșitul etapei *II* este pozitivă:

$$[CH_3^{\cdot}]_{II} = [CH_3^{\cdot}]_I + \Delta[CH_3^{\cdot}]_{II} > 0.$$

Înlocuind în această inegalitate termenii exprimați în funcție de $[C_2H_6]^0$, se obține:

$$\tau_1 \leqslant -1/k_1 \ln(1 - 2k_1/k_2[C_2H_6]^0),$$

$$\tau_2 < 1/(2k_1'[C_2H_6]^0(1 - e^{-k_1\tau_1})).$$

Efectuînd calculele cu $k_1 = 0{,}1075$, $k_1' = 2{,}2 \times 10^{13}$, $k_2 = 16{,}95 \times 10^8$ (conform tabelului 3) și $[C_2H_6]^0 = 1{,}12 \times 10^{-5}$, se obțin valori orientative pentru τ_1 și τ_2:

$$\tau_1 \leqslant 1{,}35 \times 10^{-4} \text{ și } \tau_2 < 1.4 \times 10^{-3}.$$

Valoarea maximă a intervalelor τ depinde, deci, de sistemul considerat; luînd ca valoare maximă pentru pasul de integrare $\min(\tau_1, \tau_2)$, astfel încît să fie

Tabelul 3

PIROLIZA ETANULUI. REACȚII ELEMENTARE ȘI CONSTANTE DE VITEZĂ FUNCȚII DE TEMPERATURĂ, $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$.

Nr.	Reacția	A_i, s^{-1} sau $cm^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	E_i, cal/mol
	1. Inițiere		
1	$C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3^{\cdot}$	$2{,}0 \times 10^{16}$ [4]	86 000 [20]
	2. Propagare		
2	$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_5^{\cdot}$	$2{,}2 \times 10^{13}$ [4]	0 [15]
		$2{,}5 \times 10^{13}$ [3]	10 800 [3]
3	$CH_3^{\cdot} + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H^{\cdot}$	$1{,}0 \times 10^{11}$ [3]	13 200 [3]
4	$C_2H_5^{\cdot} \rightleftharpoons C_2H_4 + H^{\cdot}$	$1{,}9 \times 10^{11}$ [3]	9 500 [3]
		$1{,}1 \times 10^{9}$ [3]	4 700 [3]
		$5{,}3 \times 10^{14}$ [3]	40 800 [3]
5	$H^{\cdot} + C_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_5^{\cdot}$	$5{,}4 \times 10^{13}$ [3]	5 400 [3]
		$3{,}8 \times 10^{12}$ [3]	7 000 [16]
		$1{,}8 \times 10^{12}$ [3]	11 400 [17]
	3. Întrerupere		
6	$H^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$	$2{,}0 \times 10^{13}$ [4]	0 [3]
7	$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_3H_8$	$4{,}2 \times 10^{13}$ [4]	0 [3]
8	$2C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_4H_{10}$	$2{,}0 \times 10^{13}$ [4]	0 [18]
9	$2C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$2{,}0 \times 10^{13}$ [4]	0 [19]

Tipuri de reacții:

1. Scindare moleculară:	r.1
2. Extragere de hidrogen:	r.2, 3, 5, 2′, 3′, 5′
– de tip $CH_3^{\cdot} + RH$:	r.2,3
– de tip $C_2H_5^{\cdot} + RH$:	r.2′, 5′
– de tip $H^{\cdot} + RH$:	r.3′,5
3. Adiție:	r.4′
4. Eliminare de hidrogen:	r.4
5. Combinare radicali:	r.1′, 6, 7, 8
6. Disproporționare radicali:	r.9

satisfăcute ambele inegalități, ea este în acest caz de ordinul a 10^{-4}.

Desigur, în cazul integrării cu pas constant, trebuie aleasă o valoare maxim posibilă pentru pasul de start, timpul de calcul fiind direct proporțional cu numărul de pași efectuați. Dacă subrutina de integrare poate, însă, modifica acest pas, este indicat ca el să fie ales cît mai aproape de valoarea sa minimă, urmînd să fie crescut automat pînă la limita permisă de eroarea impusă calculului, în acest fel economisindu-se timp de calcul și mărindu-se precizia calculului; acesta este cazul algoritmului Gear.

A.6. *Performanțele algoritmului în ceea ce privește pasul și ordinul utilizat*

Pentru integrarea ecuațiilor diferențiale ordinare de tipul celor utilizate în această lucrare se pot folosi două tipuri de metode numerice. În prima categorie, metodele pas cu pas sau unipas, algoritmul dă soluția la $t = t_n$ pe baza informațiilor din nodul imediat anterior, $t = t_{n-1}$, și eventual din intervalul (t_{n-1}, t_n), a doua categorie, metodele multipas, cer informații de la mai mulți pași anteriori t_{n-1}, $t_{n-2}, \ldots, t_{n-k}$.

A. 6.1. *Alegerea pasului*

Metoda Runge-Kutta-Gill, utilizată în [10], face parte din categoria metodelor unipas; aceste metode pot utiliza pas variabil. Problema dificilă a metodelor Runge-Kutta este, însă, cea legată de alegerea pasului în funcție de eroarea cerută la evaluarea soluțiilor. Această dificultate, derivînd din forma complicată a expresiilor pentru eroarea de metodă, este rezolvată practic printr-o tehnică specială de ajustare a pasului: la fiecare selecție a pasului, problema este mai întîi rezolvată prin utilizarea întregului pas. Aceeași integrare este apoi efectuată în doi pași, fiecare măsurînd jumătate din lungimea pasului inițial. Se calculează vectorul soluțiilor și, pe baza unei proceduri empirice, este propus pasul următor. Ajustarea se face astfel încît eroarea locală de trunchiere să fie sub nivelul specificat.

În cazul metodelor multipas, schimbarea pasului este un proces de interpolare. Pentru un sistem mai mare de ecuații simultane, această tehnică poate fi mare consumatoare de timp. O schemă alternativă, mai economică, este aceea de a utiliza diferite formule de integrare cu pas variabil. Cele două alternative nu sînt echivalente, dar nici nu se poate preciza sensul în care ele influențează stabilitatea metodei de integrare.

Algoritmul Gear înglobează, de fapt, două metode multipas distincte: metoda predictor-corector Adams și o metodă pentru rezolvarea sistemelor rigide. Posedînd caracteristicile metodelor multipas, algoritmul Gear pentru sisteme rigide are avantaje în ceea ce privește alegerea pasului; mărimea acestuia este determinată de raportul eroare totală estimată/eroarea admisă, corectat în funcție de ordinul metodei, după cum acesta urmează să fie scăzut, menținut sau ridicat, astfel încît pasul ales să fie cel mai mare posibil. Se testează apoi convergența corectorului: dacă aceasta este îndeplinită, integrarea este continuată, analizîndu-se posibilitățile unei noi măriri

a pasului. Dacă corectorul este divergent, se revine în nodul anterior și se reevaluează pasul în funcție de eroarea globală rezultată la efectuarea pasului ratat. Folosind o tehnică de modificare a pasului care ține seamă de eroarea acceptată, de eroarea locală de trunchiere, de ordinul și tipul metodei și de pasul anterior utilizat, algoritmul Gear poate realiza o corelație riguroasă pas-eroare, ceea ce permite alegerea pasului maxim posibil și duce automat la o economie considerabilă de timp.

A.6.2. *Alegerea ordinului*

În timp ce, la metodele de tip Runge-Kutta, ordinul nu se poate modifica pe parcursul integrării pe baza unui criteriu riguros, algoritmul Gear realizează corecția ordinului în următoarele cazuri [1]:

— la un pas ratat, dacă nu s-a încercat o mărire a ordinului;

— la $q + 1$ pași după ultima schimbare de ordin sau pas (q = ordin metodă);

— la 10 pași după ultima modificare de ordin, dacă în acest timp nu s-a realizat mărirea pasului.

Menținerea sau modificarea ordinului are loc conform unor criterii riguroase, ce includ aceiași parametri ce determină mărimea pasului.

A.7. *Sensibilitatea metodei față de erorile de rotunjire*

Aspectul este important cînd pașii, fiind foarte mici, algoritmul se repetă de multe ori pentru parcurgerea întregului interval. S-a demonstrat că mecanismul de propagare a erorilor de rotunjire acționează puternic la metodele de tip Runge-Kutta. Prin faptul că metoda nu permite modificarea sensibilă a pasului, în sensul măririi lui, erorile de rotunjire devin la un moment dat apreciabile, inconvenient înlăturat în mod implicit de către algoritmul Gear.

B. *Numărul de operații elementare pe care îl presupune algoritmul utilizat pentru realizarea unui pas*

Valoarea performanței, din punctul de vedere al controlului erorii, pasului și ordinului metodei, este în detrimentul timpului de calcul necesar realizării unui pas. Situația poate fi reprezentată sintetic astfel: (impul de execuție pentru evaluări de funcție este dat în unități 10^{-6}s):

	Metoda		
	Adams	Gear	Runge-Kutta
— operații fixe	112,7	92,5	49,7
— rezolvarea unei ecuații	17,9	45,6	1,2
— total pentru o ecuație	130,6	138,1	50,9

Se poate observa că algoritmul Gear este cel mai mare consumator de timp pentru realizarea unui pas. Totuși, acest algoritm este net superior celorlaltor, în cazul integrării sistemelor rigide, deoarece are posibilitatea de a utiliza un pas mare, asigurînd în același timp și un control sever al erorii, ceea ce are repercusiuni favorabile asupra timpului de calcul. Astfel, de la un timp de calcul de ordinul orelor, necesar în cazul utilizării metodei Runge-Kutta sau predictor-corector, pentru acoperirea aceluiași interval, se ajunge la numai 60 s prin folosirea algoritmului Gear, aceasta datorîndu-se în mare parte faptului că, în primul caz, se efectuează circa 100 000 evaluări de funcție, față de numai 3 000 în al doilea caz. De asemenea, rezultatele obținute în cel de-al doilea caz sînt mai puțin supuse influenței erorilor de rotunjire.

3. *Programe auxiliare pentru algoritmul Gear*

Schema logică de principiu a programului de calcul este prezentată în figura 1. Programul cuprinde o primă secvență de inițializări prin subrutina DATE, care furnizează programului date referitoare la sistemul de reacții analizat. O a doua secvență, inițializează parametrii specifici calculului de integrare: interval, pas inițial, eroare etc. Urmează apoi realizarea efectivă a unui pas de integrare prin apelul subrutinei GEAR; aceasta presupune mai întîi calculul vitezelor de reacție:

$$V_j = k_j \prod^{-} C_i^{|a_{ij}|} - k_j \prod^{+} C_i^{|a_{ij}|}$$

după care sînt evaluate derivatele, reprezentînd vitezele de formare a constituenților:

$$\mathrm{DERY}_i = \mathrm{d}C_i/\mathrm{d}t = \Sigma_j a_{ij} V_j$$

Aceste operații sînt efectuate în subrutina DIFFU.

Subrutina PEDER generează tabloul PW, care conține derivatele parțiale ale variabilelor DERY funcție de variabilele dependente C. Aceste derivate sînt introduse sub formă de expresii algebrice obținute prin derivare analitică. Algoritmul are, însă, și posibilitatea de a calcula numeric elementele tabloului PW. Prima variantă este urmată dacă în apelul subrutinei parametrul MF are valoarea 1; dacă MF = 2, tabloul PW este generat numeric.

Subrutina DECOMP realizează triunghiularizarea matricii PW prin eliminare gaussiană.

Subrutina SOLVE rezolvă sistemul liniar de ecuații PW· X = Y, cu coeficienți formînd o matrice triunghiulară; X și Y reprezintă tablouri auxiliare utilizate în subrutină pentru estimarea erorilor cu care sînt evaluate soluțiile. Cele două subrutine, DECOMP și SOLVE, înlocuiesc, de fapt, o subrutină de inversare de matrici, care furnizează soluția $X = PW^{-1}Y$; înlocuirea este recomandată de GEAR, în cazul integrării sistemelor cu mai mult de cinci ecuații, realizîndu-se astfel o importantă economie de timp de calcul.

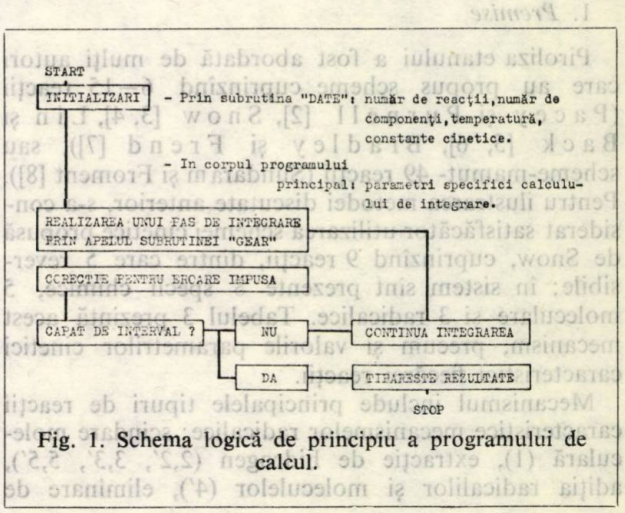


Fig. 1. Schema logică de principiu a programului de calcul.

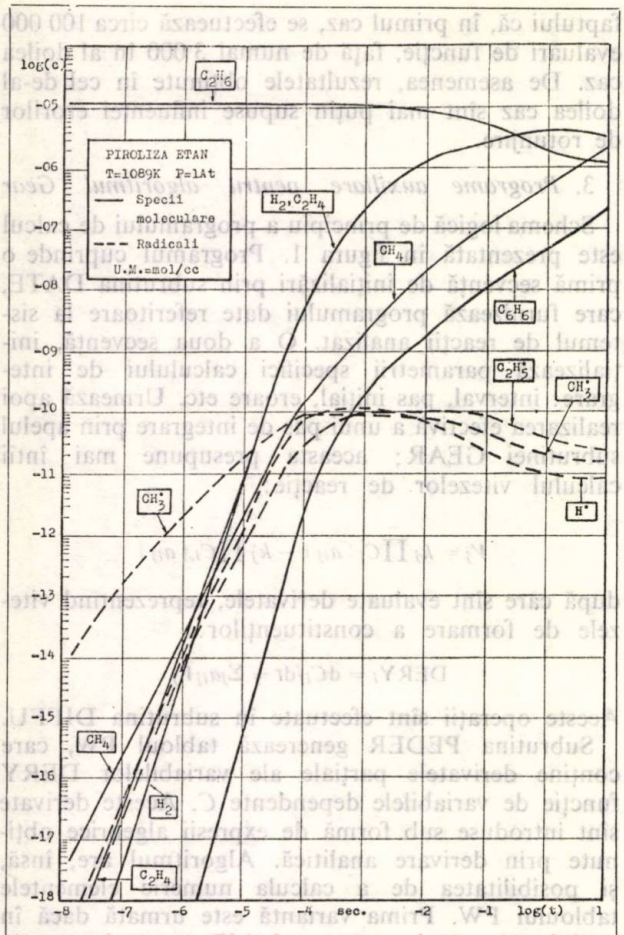


Fig. 2. Distribuţia de produse la piroliza etanului.

O reducere substanţială a timpului de calcul, la algoritmul GEAR, se bazează pe observaţia că, în evoluţia spre starea finală, concentraţiile constituenţilor cresc, micşorîndu-se diferenţa relativă dintre acestea. În această situaţie, condiţia iniţială de eroare impusă devine mai drastică decît este nevoie; prin redefinirea erorii impuse ori de cîte ori aceasta devine mai mare decît este necesar, se realizează o economie de timp suplimentară.

III. Simularea pirolizei etanului

1. *Premise*

Piroliza etanului a fost abordată de mulţi autori care au propus scheme cuprinzînd 6—15 reacţii (Pacey şi Purnell [2], Snow [3, 4], Lin şi Back [5, 6], Bradley şi Frend [7]), sau scheme-mamut- 49 reacţii (Sundaram şi Froment [8]). Pentru ilustrarea metodei discutate anterior, s-a considerat satisfăcător utilizarea schemei cinetice propusă de Snow, cuprinzînd 9 reacţii, dintre care 5 reversibile; în sistem sînt prezente 8 specii chimice, 5 moleculare şi 3 radicalice. Tabelul 3 prezintă acest mecanism, precum şi valorile parametrilor cinetici caracteristici fiecărei reacţii.

Mecanismul include principalele tipuri de reacţii caracteristice mecanismelor radicalice: scindare moleculară (1), extracţie de hidrogen (2,2′, 3,3′, 5,5′), adiţia radicalilor şi moleculelor (4′), eliminare de hidrogen (4), combinare de radicali (1′, 6, 7, 8), disproporţionare radicali (9).

Se apreciază că produşii secundari C_3H_8 şi C_4H_{10} rezultaţi în reacţiile (7) şi (8) reacţionează în continuare cu formare de hidrogen, metan şi hidrocarburi grele (reprezentate aici prin benzen). Cantităţile de substanţe formate în aceste reacţii depind, prin intermediul parametrului x, de temperatura la care se desfăşoară piroliza:

$$C_3H_8 \longrightarrow xCH_4 + (1/2 - x/6)\, C_6H_6 + (5/2 - 3x/2)\, H_2 \quad (7)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow 2xCH_4 + (2/3 - x/3)\, C_6H_6 + 3(1 - x)\, H_2 \quad (8)$$

Conform observaţiilor făcute în [9], au fost omise din schemă unele reacţii, ca: recombinarea atomilor de hidrogen sau a atomilor de hidrogen şi radicalilor metil, scindarea etanului cu formare de atomi de hidrogen, disociarea metanului, etilenei şi hidrogenului.

2. *Rezultatele simulării*

Pirolizînd etan pur la 1089 K şi 1 at, variaţia concentraţiilor celor opt constituenţi consideraţi, în raport cu timpul, este redată în figura 2. Intervalul de timp considerat a fost de 10 s, ceea ce corespunde unei conversii a etanului de peste 90%.

Evoluţia sistemului este cea caracteristică reacţiilor de piroliză. Se observă creşterea conţinutului de etilenă cu creşterea conversiei. Conţinutul de metan şi hidrogen creşte de asemenea. La conversii mai mari de 60%, $t > 0{,}12$ s, conţinutul de etilenă şi hidrogen scade, dovedind participarea acestor componenţi la reacţii secundare, nedorite.

În figura 3 poate fi urmărită variaţia în raport cu timpul a conversiei şi selectivităţii, definită ca raport între etilena formată şi etanul reacţionat. Se poate

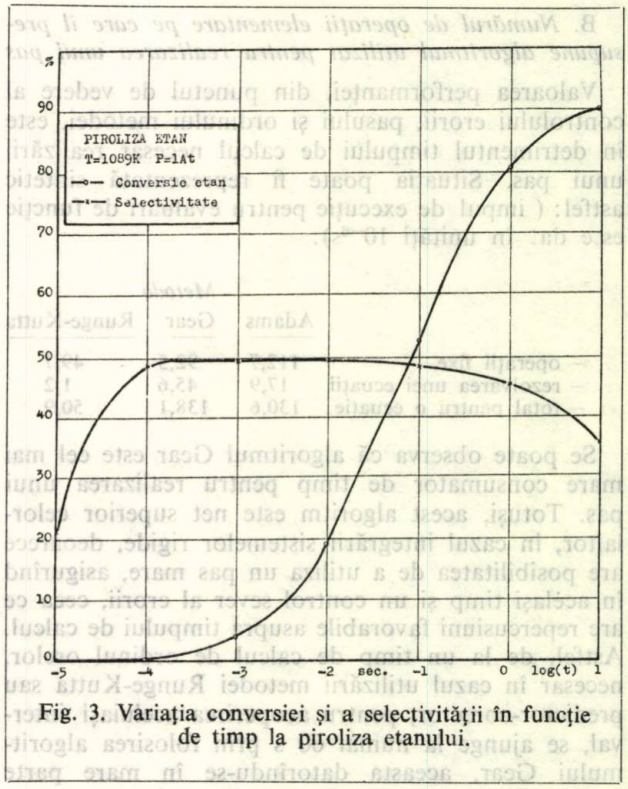


Fig. 3. Variaţia conversiei şi a selectivităţii în funcţie de timp la piroliza etanului.

observa că selectivitatea prezintă un maxim (circa 49%) între $t = 10^{-4}$ s şi $t = 0{,}12$ s; în afara acestui interval, selectivitatea scade destul de rapid. Conversia maximă corespunzătoare domeniului optim de selectivitate este de 60%.

Aceste observaţii sînt în concordanţă cu practica industrială, în care etanul este cracat, în general, la o conversie de 60%, ceea ce duce la un randament în etilenă de circa 47% [9].

3. *Observaţii asupra mecanismului*

În condiţii de temperatură şi presiune constante, mecanismul de reacţie include reacţii competitive, cu ponderi dependente de conversie.

Comparînd vitezele claselor de reacţie (fig. 4), se remarcă faptul că vitezele mari corespund reacţiilor de eliminare, adiţie şi extracţie de hidrogen, adică reacţiilor de propagare a lanţului. Deşi au constante de viteză mari, reacţiile de întrerupere a lanţului, combinare şi disproporţionare decurg cu viteze mici, datorită concentraţiilor scăzute ale speciilor radicalice respective. Reacţia de iniţiere, scindare moleculară, are loc cu viteză moderată.

Considerînd viteza reacţiei globale:

$$V_{g1} = -\mathrm{d}[C_2H_6]/\mathrm{d}t = v_1 + v_2 + v_5 - v_6 - v_9,$$

se poate urmări evoluţia în timp a sistemului, delimitînd trei intervale caracteristice. Intervalul I, $t < 10^{-5}$ s, în care viteza reacţiei globale este practic egală cu viteza reacţiei de scindare moleculară. Pe măsură ce în sistem apar şi alţi componenţi, în speţă atomi de hidrogen, vitezele reacţiilor de propagare cresc, astfel încît, la sfîrşitul intervalului I, viteza reacţiei de scindare a etanului are o pondere de numai 30,6% în viteza globală, în timp ce reacţia [5] participă cu o pondere de aproape 60%.

Intervalul II, 10^{-5} s $< t < 0{,}1$ s poate fi divizat în trei subdomenii. Intervalul 10^{-5} s $< t < 10^{-3}$ s, caracterizat de creşterea bruscă a vitezei de reacţie globale; aceasta se explică prin faptul că ponderile reacţiilor (1) şi (5) se modifică brusc: prima scade de la 30,6 la 0,5%, iar a doua creşte de la 60% la peste 95%. Variaţia este determinată de creşterea vitezelor reacţiilor de propagare (în particular reacţia 5), ca urmare a creşterii concentraţiei de intermediari activi (radicali). Astfel, viteza reacţiei (5) devine mult mai mare decît aceea a reacţiei (1), ceea ce explică cele constatate. Marginea intervalului, $t = 10^{-3}$ s, corespunde maximului concentraţiilor de radicali, ceea ce implică un maxim atît pentru vitezele reacţiilor de propagare, cît şi pentru vitezele reacţiilor de întrerupere. În acest moment, ponderea reacţiei (5) în viteza globală este de 98,6%. Intervalul $10^{-3} < t < 0{,}1$ s se caracterizează printr-o scădere lentă a concentraţiilor de radicali, scădere datorată vitezelor mai mari ale reacţiilor de întrerupere, precum şi faptului că scade concentraţia de etan (prin consumul continuu al acestuia), furnizorul principal de radicali metil. Concentraţia mai mică de etan determină, în primul rînd, micşorarea vitezei de scindare moleculară şi, în al doilea rînd, micşorarea vitezei reacţiei (5) directe. Aceasta explică totodată scăderea vitezei reacţiei globale, aportul reacţiei (5) în componenţa ei fiind încă de peste 93%.

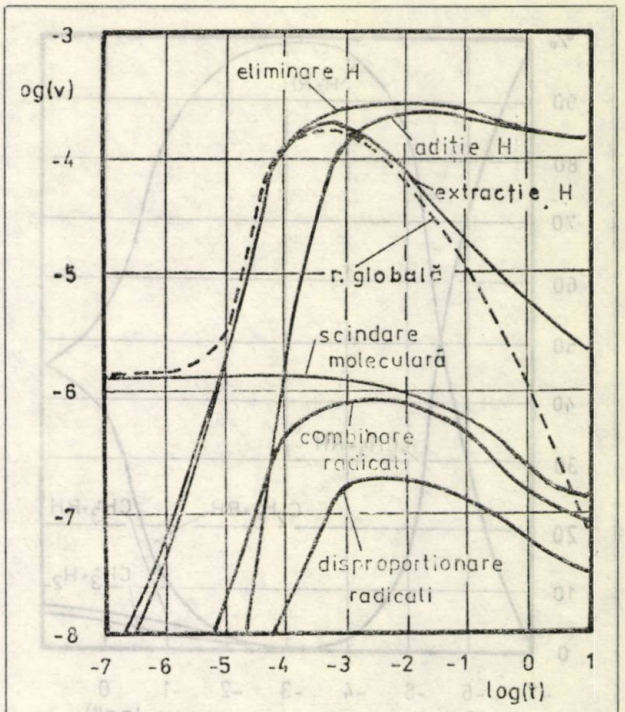


Fig. 4. Viteze pe clase de reacţii.

Trebuie remarcat faptul că vitezele reacţiilor (4) directe (eliminare de hidrogen) şi (4) inverse (adiţie) nu se încadrează în comportarea generală. Aceasta deoarece reacţia (4) directă, fiind de ordinul 1, este afectată în mică măsură de scăderea lentă a concentraţiei radicalilor metil; viteza reacţiei (4) inverse evoluează spre un palier datorită efectului de compensare rezultat din scăderea concentraţiei atomilor de hidrogen (ceva mai pronunţată decît în cazul celorlalţi radicali) şi creşterea din ce în ce mai lentă a concentraţiei de etilenă.

În intervalul III, $t > 0{,}1$ s, viteza reacţiei globale scade, prin autoinhibare, fiind afectată de scăderea concentraţiei de etan prin micşorarea vitezelor reacţiilor (1) directă şi (5) directă. Pe de altă parte, concentraţiile de radicali scad datorită apropierii ca ordin de mărime a vitezelor de formare şi de transformare a acestora, cea mai mare scădere înregistrînd concentraţia hidrogenului atomic; astfel, este încă o dată explicată scăderea vitezei reacţiei (5) directă. Reacţia (5) inversă devine astfel comparabilă cu reacţia directă în ceea ce priveşte mărimea vitezelor de reacţie; viteza reacţiei (5) devine din ce în ce mai mică, pentru ca, la capătul intervalului, aceasta să-şi schimbe chiar sensul, ducînd la formare de etan.

Apropierea ca ordin de mărime între viteze determină creşterea ponderilor în viteza globală a reacţiilor ce duc la formare de etan, aşa încît la $t = 10$ s, ponderile sînt: reacţia 5—13,24%; reacţia 6 —6,97%; reacţia (9) —46,35%. Astfel, la sfîrşitul intervalului III, viteza globală devine mai mică decît viteza reacţiei (1) care reprezintă 145,7% din viteza reacţiei globale.

În figura 5 se pot urmări structura şi ponderile în cadrul claselor de reacţii de extracţie de hidrogen şi combinare radicali. În primul caz (5 a), se observă

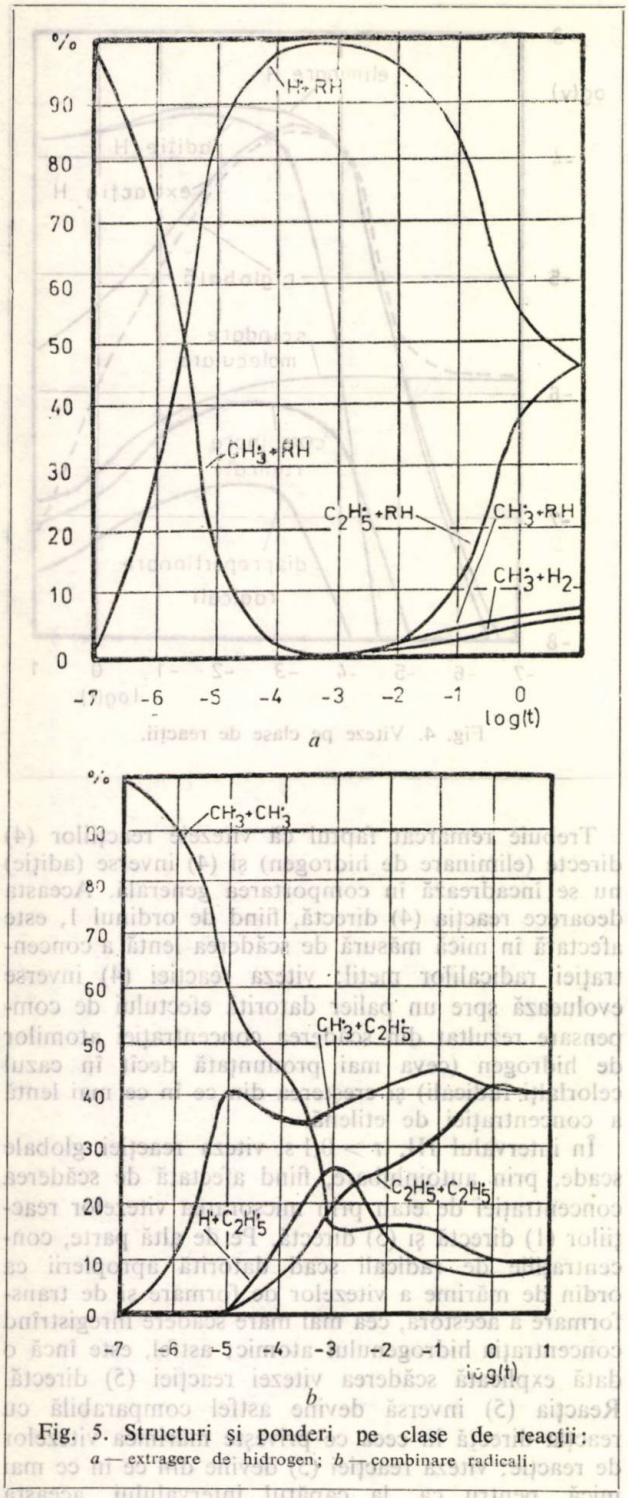


Fig. 5. Structuri şi ponderi pe clase de reacţii: *a* — extragere de hidrogen; *b* — combinare radicali.

că, la conversii scăzute, reacţia determinantă este $CH_3^{\cdot}+RH$, în timp ce, în intervalul II, reacţia determinantă este $H^{\cdot} + RH$. Reacţiile $C_2H_5^{\cdot} + RH$ intervin numai la conversii de peste 50%, intervalul III, şi viteza lor creşte, în detrimentul reacţiilor $H^{\cdot}+ RH$. Se poate remarca şi faptul că în cadrul reacţiilor de extracţie de hidrogen vitezele descresc după cum la reacţie participă etan, hidrogen, respectiv metan; aceasta este urmarea firească a faptului că în sistem sînt prezente cantităţi din aceşti componenţi, care variază în ordinea arătată.

În cadrul clasei de reacţii de combinare a radicalilor (5 b) se observă dominarea, în prima etapă, a reacţiei $CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot}$, pentru ca, în intervalul II, toate tipurile de reacţii să aibă ponderi apropiate. Spre sfîrşitul acestui interval şi în intervalul următor se conturează două grupări de reacţii cu ponderi apropiate: prima grupare (reacţiile $CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot}$ şi $C_2H_5^{\cdot} + CH_3^{\cdot}$) cu ponderi în jur de 40% şi a doua grupare (reacţiile $CH_3^{\cdot}+ CH_3^{\cdot}$ şi $H^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot}$) cu ponderi în jur de 10%.

Coeficientul de expansiune (fig. 6) îşi încadrează şi el evoluţia pe cele trei domenii arbitrare, prezentînd o formă asemănătoare cu cea a conversiei; se poate adăuga faptul că limita superioară a intervalului II este, atît în cazul conversiei, cît şi a coeficientului de expansiune, de 1 s. Această deplasare se explică prin faptul că transformarea etanului cu formare de compuşi mai uşori decît etilena, deci cu mărire sensibilă a numărului de moli, continuă chiar peste $t = 0{,}12$ s.

IV. Concluzii

Metoda descrisă permite simularea şi interpretarea cineticii sistemelor de reacţie caracterizate prin sisteme de ecuaţii rigide, piroliza etanului constituind doar un exemplu de aplicare a acesteia. De aceea, nu s-a urmărit îmbunătăţirea performanţelor modelului din punctul de vedere al concordanţei cantitative dintre distribuţia de produşi rezultată din simulare şi date experimentale reprezentative; metoda este însă rapidă şi, deci, utilă şi în cazul estimărilor de parametri.

Se poate desprinde o schemă de valabilitate generală pentru studiul proceselor radicalice. Presupu-

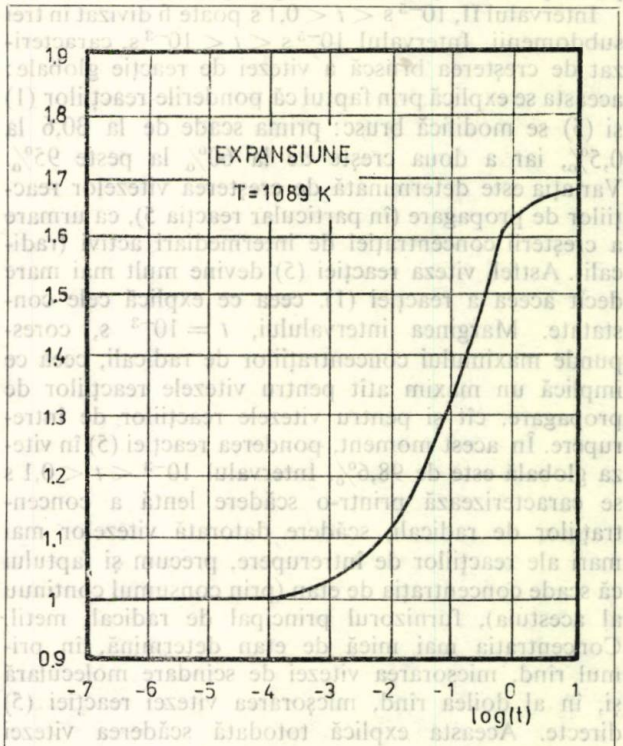


Fig. 6. Variaţia în timp a coeficientului de expansiune.

nînd existența unui model și a constantelor acestuia, se estimează mai întîi raportul de rigiditate ce caracterizează sistemul. O valoare mare a acestui raport justifică utilizarea unei metode speciale de rezolvare a sistemelor rigide; se determină apoi parametrii necesari integrării, care depind de raportul de rigiditate: pas inițial, eroare. După stabilirea algoritmului și a rutinelor auxiliare, se determină distribuția de produși, vitezele de reacție, conversia, selectivitatea, și alți parametri ce caracterizează reacția. Urmează prelucrarea datelor, interpretarea lor și, eventual, îmbunătățirea modelului inițial prin reconsiderarea reacțiilor posibile, estimare de parametri etc.

Un asemenea studiu de simulare servește nu numai pentru determinarea unei distribuții oarecare de produși în condiții date, ci el poate fi utilizat și pentru lămurirea mecanismului procesului.

Notații

C	— concentrații, moli/cm³
$[C_2H_6]$	— concentrația etanului, moli/cm³
v	— viteza de reacție, moli/cm³·s
k	— constantă de viteză, 1/s sau în cm³/mol.s
T	— temperatura, K
t	— timp, s
S	— număr de reacții elementare
N	— număr de componenți
x	— factor stoechiometric; $x = 0{,}85$ pentru $T = 1089$ K
τ	— interval de timp, s.
$\overline{\Pi}$	— produs după termenii cu a_{ij} negativ
$\overset{+}{\Pi}$	— produs după termenii cu a_{ij} pozitiv

Indici inferiori		**Indici superiori**	
i	— component	$^\circ$	— inițial
j	— reacție	$'$	— reacție inversă
n	— nod din rețea		
k	— număr de noduri		

Bibliografie

1. GEAR, C. W., "The automatic integration of ordinary differential equations", Comm. ACM **14**, mart. 1971.
2. PACEY, P. D., Purnell, J. H., Fundam., **11**, 1972, p. 233
3. SNOW, R. H., PECK, R. E., FREDERSDORFF, C. G., AIChEJ, **5**, 1959, p. 304
4. SNOW, R. H., J. Phys. Chem., **70**, 1966, p. 2 780.
5. LIN, M. C., BACK, M. H., Can. J. Chem., **44**, 1966, p. 2357.
6. LIN, M. C., BACK, M. H., Can. J. Chem., **44**, 1966, p. 2369.
7. BRADLEY, J. N., FREND, M. A., J. Phys. Chem., **75**, 1971, p. 1492.
8. SUNDARAM, K. M., FROMENT, G., IEC Fundam., **17**, 1978, p. 174.
9. VĂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIȘ, V., IVĂNUȘ, GH., Piroliza hidrocarburilor Ed. tehnică, București, 1980.
10. MIHAIL, R., HANȚ, S., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 55.
11. IXARU, L. Gr., „Metode numerice pentru ecuații diferențiale cu aplicații" Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.
12. WEIMER, A. W., CLOUGH, D. E., AIChEJ, **25**, 1979, p. 730.
13. FORSYTHE, G., MOLER, C., Computer Solution of Linear Algebraic Systems, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1967.
14. GEAR, C. W., Algorithm 407, DIFSUB for solution of ordinary differential equations., Comm. ACM 14 (Mar. 1971), 185—190.
15. GOMER, R. și KISTIAKOWSKI, G. B., J. Chem. Phys., **19**, 1951, p. 85.
16. BERLIE, M. R., și D J. LEROY, J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 200.
17. STEACIE, E. W., „Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold, New York, 1954.
18. IVIN, K. J., STEACIE, E. W. R., Proc. Roy. Soc. (London), A208, 1951, p. 25.
19. SHEPP, A, KUTSCHE, K. O., J. Chem. Phys., **26**, 1957, p. 1020.
20. TROTMAN-DICKENSON, A. F., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 214.

Intrat în redacție: 12. I. 1982

cronică

Achema '82

Frankfurt/Main, 6—12 iunie 1982

Între 6 și 12 iunie 1982 a fost organizată cea de-a 20-a Sesiune de expoziție de aparatură chimică ACHEMA. Odată cu această manifestare au avut loc sesiunile festive ale Societății chimiștilor (vest-)germani (GDCh), ale Societății pentru inginerie tehnologică și inginerie chimică (GVCh) din cadrul Uniunii inginerilor (vest-)germani (VDI) și Colocviul internațional al Uniunii internaționale pentru securitatea socială, în cadrul cărora masa largă de vizitatori a fost informată despre stadiul realizărilor celor mai recente ale tehnicii chimice și despre bazele ei științifice. După deschiderea festivă ce a avut loc pe data de 6 iunie, prof. Ch. Weissmann de la Zürich a susținut conferința „Practical applications of generic engineering". De asemenea, în cursul săptămînii au mai avut loc următoarele conferințe plenare: „Perspectivele pieții mondiale de produse chimice pînă în anul 2000" (R. Malpas, S.U.A.); „Strategii privind utilizarea purtătorilor de energie primară la producerea căldurii, curentului electric și carburanților, precum și ca materii prime în industria chimică și în celelalte înrudite" (K. Hedden, R.F.G.); „Teoria ca auxiliar în tehnica proceselor și instalațiilor" (A. O. Asbjornsen, Norvegia); „Întreținerea, repararea și prevenirea defecțiunilor în construcția conductelor și rezervoarelor din industria chimică și energetică" (H. Zürn, K. Schneemann și H. Kautz, R.F.G.); „Utilizarea materialelor ceramice în industria motoarelor — este oare o utopie?" (G. Petzow, R.F.G.); „Noi realizări în tehnica reactoarelor de polimerizare" (A. E. Hamielec, Canada) și „Tendințe noi în proiectarea bioreactoarelor" (K. Schügerl, R.F.G).

Comunicările de specialitate, susținute de un mare număr de specialiști, avînd o tematică foarte diversificată au fost grupate pe următoarele secțiuni de profil: Progrese și noi dezvoltări în ingineria tehnologică mecanică și în ingineria tehnologică termică; Tehnica presiunilor alternative; Noi procese în ingineria chimică; Economisirea energiei: procedee, aparate, mașini (această problemă a fost tratată și în alte secțiuni); Probleme actuale ale purificării aerului și căile lor de soluționare; Ape reziduale, deșeuri, reutilizări; Desalinarea apei de mare; Noi realizări în biotehnologie; Tehnica securității muncii în industria chimică; Proiectarea automatizării; Diverse aspecte privind utilizarea, comportarea și controlul materialelor de construcție, al materialelor de etanșare și al armăturilor; Tehnica și aparatura de laborator; Aparatura de măsură și control; Conducerea automatizată a proceselor; Sisteme informatice și bănci de date pentru industria chimică; Pregătirea și specializarea cadrelor.

În timpul programului de comunicări a fost organizată o gală de filme la care s-au prezentat 40 de filme din cercetare, învățămînt și industrie.

Expoziția, care a reunit 2238 firme expozante din 23 de țări, a ocupat o suprafață de 103 000 m² și a fost grupată pe următoarele secțiuni: Cercetarea și realizările ei; Literatura de specialitate, informația, materialele didactice; Tehnica măsurării, reglării și automatizării; Tehnica materialelor de construcție; Controlul materialelor; Tehnica nucleară; Tehnica de laborator; Proiectarea și construcția de instalații; Procedee mecanice; Procedee termice; Pompe, compresoare, armături; Tehnica ambalării; Protecția muncii și a instalațiilor; Protecția mediului.

Pentru vizitatori au fost organizate pe toată durata manifestării vizite de documentare în institute de cercetare și unități de producție.

Merită semnalat sistemul computerizat de informare a manifestării — ARIADNE — care a pus la dispoziția vizitatorilor o serie de servituți ca: tipărirea de liste cu numele și amplasarea expozanților doriți, indicînd și drumul de acces optim și alte informații care putea contribui la economisirea timpului. Centrul de informare de specialitate (FIZ-Chemie) cu un material documentar (bănci de date ale DECHEMA) foarte bogat a putut răspunde la orice solicitare privind literatura, tehnologie chimică și/sau calcule din orice domeniu al chimiei și industriei chimice.

Desigur, pe lîngă programul științific a fost organizat și un bogat program cultural.

ADRIAN CUTCUTACHE

Calculul bilanțurilor energetice prin simularea funcționării sistemelor tehnologice chimice

C.Z. 66.012.37: 681.3

Articolul prezintă principalele particularități ale bilanțurilor de energie termică (căldură și combustibil) pentru sistemele tehnologice din industria chimică. Se expun soluțiile de principiu adoptate pentru elaborarea bilanțurilor de energie termică, precum și posibilitățile oferite în acest domeniu de către calculatoarele electronice. Rezultatele sînt exemplificate prin analiza energetică a unei instalații, folosindu-se un sistem de programe de simulare.

The main characteristics of the thermal energy balances (heat and fuel) for tehnological systems in the chemical industry are discussed. The main solutiones adopted for the development of the thermal energy balances and the possibilities offered in this area by computers are presented. The results are exemplified by the thermal energy analysis of a plant using a steady — state simulation programme.

Статья описывает главные особенности балансов термической энергии (тепло и топливо) для технологических процессов химической промышленности. Излагаются принципиальные решения, принятые для разработки балансов термической энергии, а также возможности, предоставленные для данной области электронными вычислительями. Как пример приводится энергетический анализ установки, применяя систему программ симулирования.

Industria chimică este alcătuită din sisteme tehnologice complexe, în care se produc modificări calitative și cantitative ale unor compuși chimici, modificări însoțite de vehiculare de energie sub formă de combustibil, căldură și energie electrică avînd o pondere mare în cheltuielile anuale de exploatare [1]. Devine astfel deosebit de utilă elaborarea bilanțurilor energetice ca instrument de analiză a sistemelor tehnologice în vederea folosirii raționale a energiei consumate, a reducerii pierderilor și a măririi gradului de recuperare a energiilor secundare.

În continuare se tratează despre bilanțurile de căldură și combustibil, acestea fiind privite într-un mod unitar sub formă mai cuprinzătoare a bilanțurilor termice.

În cadrul bilanțurilor energetice a sistemelor chimice energia sub formă de căldură și combustibil ridică o serie de probleme datorită interconexiunii pronunțate a acesteia cu procesul tehnologic și a diversității formelor de consum de la surse externe și de generare în proces.

Experiența de pînă în prezent a arătat că analiza energetică a fiecărui element din sistem luat izolat, de exemplu analiza unui utilaj cînd sistemul este instalația, poate conduce la concluzii eronate, la nivelul sistemului. Ca atare se impune un studiu de ansamblu a sistemului considerînd interacțiunea reală, tehnologică dintre elementele sale [8].

Un sistem tehnologic din industria chimică sub aspectul bilanțului de energie termică prezintă cîteva caracteristici importante:

— pentru realizarea proceselor tehnologice se consumă de la surse externe energie termică prin fluxuri de materiale (utilități, combustibili, materii prime și auxiliare) precum și energie termică provenită din energia electrică;

— la ieșirea din sistem energia termică (cu excepția pierderilor) este conținută de fluxurile de materiale care părăsesc sistemul (produse, utilități, produse reziduale combustibile);

— ca urmare a proceselor de reacție în sistem se generează și se consumă energie termică, aceasta avînd drept consecință modificarea conținutului de căldură a fluxurilor de materiale tehnologice și de utilități;

— în cursul desfășurării procesului energia termică primită din afara sistemului sau generată în sistem se transformă parțial în alte forme de energie utile (energie electrică, mecanică etc.), precum și în forme de energie reprezentînd pierderi;

— o cotă importantă din energia termică primită sau generată în sistem se regăsește la ieșire sub aceeași formă dar la parametri inferiori, astfel încît nu mai poate fi ulterior valorificată.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Centrul de calcul al industriei chimice — București.

Calitativ energia care iese dintr-un sistem chimic se poate clasifica în energie recuperabilă şi nerecuperabilă.

Energia recuperabilă este acea parte din energia evacuată din sistem care dispune de o capacitate de prestare a lucrului mecanic, valorificabilă din punct de vedere tehnic şi economic.

Cealaltă parte a energiei evacuate, nerecuperabilă, constă din diverse forme de energie, cu capacităţi reduse de prestare a lucrului mecanic, precum şi pierderi reprezentînd energii disipate, de regulă, în mediul ambiant.

De multe ori, energia termică evacuată din sistem, la parametri coborîţi, deci cu capacitate redusă de prestare a lucrului mecanic, reprezintă un procent important din totalul energiei nerecuperabile.

Un exemplu în acest sens este căldura evacuată prin apa de răcire la temperaturi joase din condensatorul unei coloane de separare prin distilare.

În mod frecvent energia termică din condensator reprezintă 95% din energia termică furnizată coloanei prin fierbător [2], folosindu-se abur de joasă şi medie presiune. Întreaga energie termică preluată de apa de răcire din condensator este nerecuperabilă cu alte cuvinte ansamblul coloană, fierbător, condensator produce o degradare a energiei termice primite la parametri ridicaţi, la ieşirea sistemului regăsindu-se aproape întreaga energie dar la parametri coborîţi.

Este de menţionat faptul că procesul implică şi alte cheltuieli suplimentare de energie nerecuperabilă cum este, de exemplu, energia electrică folosită pentru pomparea apei de răcire, precum şi pentru acţionarea ventilatoarelor turnurilor de răcire.

Diagrama de bilanţ al energiei termice pentru o instalaţie de separare a butadienei din figura 1 pune în evidenţă concluziile anterioare privind: formele de consum al energiei, recuperările interne, energia termică nerecuperabilă. Se observă procentul ridicat (circa 66%) al energiei termice nerecuperabile evacuată din instalaţie prin apa de răcire de turn.

Bilanţul de energie termică în raport cu un obiect supus cercetării, în speţă sistemul tehnologic chimic, este constituit din două părţi: energia care intră şi respectiv care iese prin conturul obiectului, cele două energii fiind valoric egale.

Sistemul tehnologic chimic este realizat din mai multe elemente componente (STADII) ca, de exemplu, utilajele cînd sistemul este o instalaţie sau instalaţiile cînd sistemul este o platformă.

Bilanţul de energie termică la conturul unui astfel de obiect reprezintă o însumare a bilanţurilor pe stadii. Pentru a permite analiza obiectului şi adoptarea unor decizii de îmbunătăţire a consumului, bilanţurile trebuie elaborate începînd cu cea mai mică entitate care provoacă modificări energetice.

Particularizat pentru sistemele tehnologice chimice, bilanţul de energie termică cuprinde la intrări energia avînd ca suport fizic fluxurile de materiale introduse în obiect (materia primă, auxiliară, utilităţi), precum şi energia termică generată în stadii din alte forme de energie (energie electrică, mecanică, energia reacţiilor exoterme etc.).

La partea de ieşiri, defalcat pe energia recuperabilă şi nerecuperabilă, bilanţul este format din: energia termică a fluxurilor de materiale care părăsesc obiectul (produse, utilităţi) şi din energia termică transformată în stadii în alte forme de energie (energia reacţiilor endoterme, energia electrică, mecanică etc.).

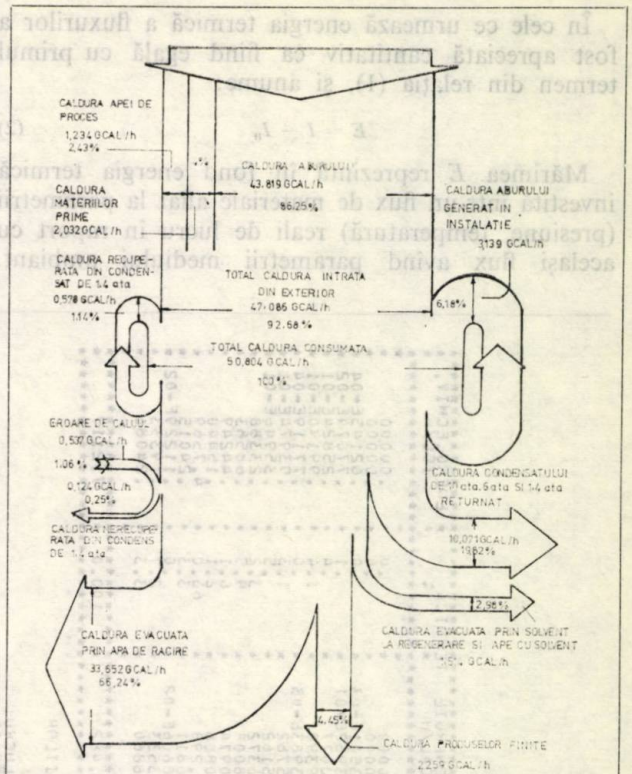


Fig. 1. Diagrama bilanţului termic

Un element important în alcătuirea bilanţurilor termice îl reprezintă formele de exprimare a energiei care pot fi: cantitative prin entalpie şi calitative prin exergie *.

Exergia fluxurilor de materiale este dată de relaţia [3]:

$$Ex = (I - I_0) - T_0(S - S_0) \qquad (1)$$

unde:

- I, I_0 reprezintă entalpiile fluxului în condiţiile de lucru, respectiv în condiţiile mediului, kcal;
- S, S_0 — entropiile fluxului în condiţiile de lucru, respectiv în condiţiile mediului, kcal/K;
- T_0 — temperatura mediului, K.

Folosirea noţiunii de exergie este utilă deoarece permite aprecierea limitei maxime tehnice pînă la care se poate urmări valorificarea căldurii. Ea are însă dezavantajul că face abstracţie de efectele economice a căror influenţă este importantă. Astfel printr-o valorificare cît mai mare a căldurii cresc cheltuielile de investiţie care indirect conduc la un consum suplimentar de energie.

* Exergia este definită ca lucrul mecanic tehnic maxim care poate fi obţinut din energia termică a unui sistem printr-o transformare total reversibilă pînă la aducerea sistemului în echilibru cu mediul ambiant.

În cele ce urmează energia termică a fluxurilor a fost apreciată cantitativ ca fiind egală cu primul termen din relația (1), și anume:

$$E = I - I_0 \qquad (2)$$

Mărimea E reprezintă în fond energia termică investită într-un flux de materiale aflat la parametrii (presiune, temperatură) reali de lucru în raport cu același flux având parametrii mediului ambiant.

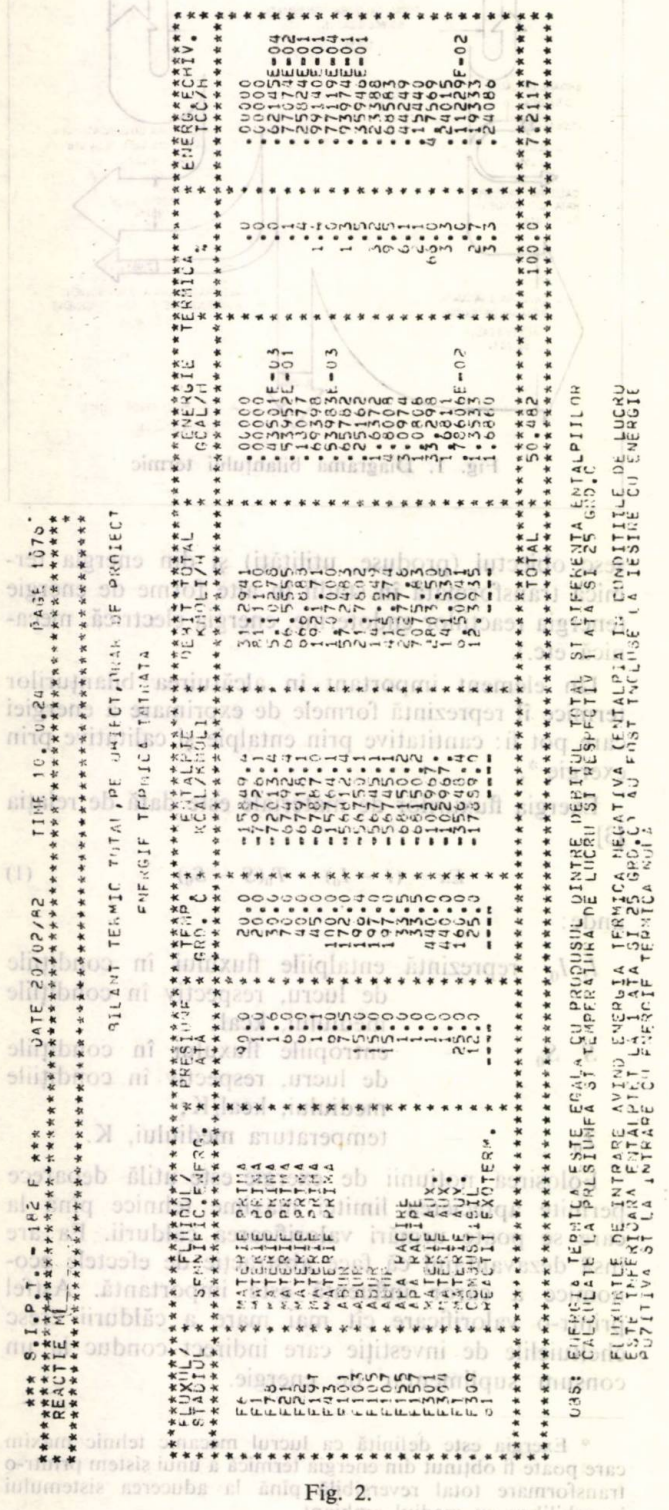


Fig. 2.

O astfel de evaluare a energiei termice face posibilă exprimarea sa și sub forma unui consum de resurse energetice primare (în tone combustibil convențional). Problema recuperării energiilor reziduale urmează să se decidă printr-o analiză tehnico-economică.

Modul de calcul propus pentru energia termică a fluxurilor de materiale, cu excepția proceselor de reacție, nu influențează calculul energiei termice generate sau consumate în stadii ca urmare a unor transformări din sau în alte forme de energie. Dat fiindcă procesele de reacție produc o modificare a speciei moleculare suma entalpiilor fluxurilor de intrare calculate la condițiile mediului este diferită de suma entalpiilor fluxurilor de ieșire calculate în aceleași condiții.

Pentru procesele de reacție bilanțul de energie termică pe reactant și efluent, conform relației (2), devine:

$$I_r - I_{r0} = I_e - I_{e0} \pm Q_r - (I_{r0} - I_{e0}) \qquad (3)$$

unde:

I_r, I_e — reprezintă entalpia reactantului, respectiv a efluentului, kcal;

I_{r0}, I_{e0} — entalpia reactantului, respectiv a efluentului evaluată în condițiile mediului, kcal;

Q_r — căldura de reacție, kcal.

Prin urmare, căldura de reacție Q_r' utilizată în bilanțul termic va fi:

$$Q_r' = \pm Q_r - (I_{r0} - I_{e0}) \qquad (4)$$

Bilanțul de energie termică pentru un obiect dat după cum se constată se referă la energia fluxurilor și energia produsă sau consumată în stadii. În concluzie calculul bilanțului de energie termică se poate executa prin utilizarea sistemelor de programe de simulare care permit determinarea caracteristicilor fluxurilor prin modelarea matematică a fenomenelor fizico-chimice petrecute în stadii [4—6].

Pentru exemplificare s-a întocmit bilanțul de energie termică a unei instalații tehnologice utilizîndu-se sistemul de programe SIPT*.

În acest scop sistemul de programe a fost extins adăugîndu-se o serie de funcții noi ca: gestionarea informațiilor privind bilanțurile de energie termică, calculul energiei termice produse sau consumate în stadii și editarea tabelelor centralizatoare de bilanț la conturul obiectului analizat.

Referitor la calculul energiei termice produse sau consumate în stadii pentru a se evita modificarea programelor de simulare ale stadiilor (modulele de calcul) existente s-a adoptat soluția folosirii unor module de calcul auxiliare. Un modul de calcul auxiliar nu reprezintă un stadiu din schema tehnologică, în schimb el este apelat de un modul de calcul specific unui stadiu. Modulul auxiliar preia de la studiul apelator informațiile de flux și informațiile care descriu mărimi fizice și constructive.

* SIPT — simulator al instalațiilor și proceselor tehnologice este un sistem de programe de simulare de concepție originală [2] implementat la Centrul de calcul al industriei chimice, pe un calculator electronic de tip FELIX C512.

Bilanțul de energie termică la conturul instalației luată ca exemplu, este centralizat în mai multe tabele editate la calculator. Figurile 2 și 3 conțin, sub formă tabelară, bilanțul termic total defalcat pe energiile intrate și ieșite prin conturul instalației. Condițiile mediului, folosite în calculul entalpiei I_0 și al energiei termice E, sînt precizate prin presiunea de 1 ata și temperatura de 25°C. S-a ales temperatura de 25°C,

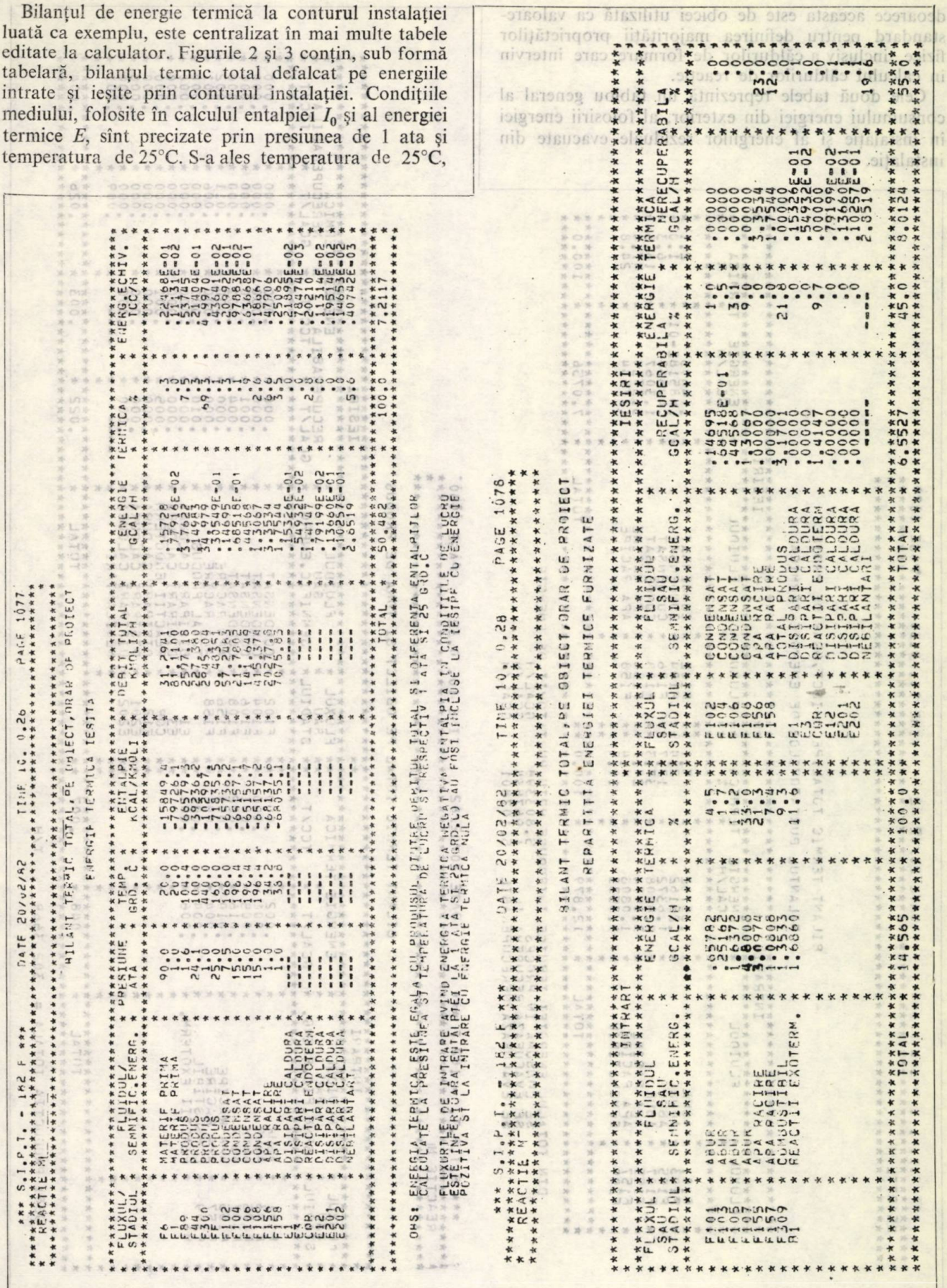


Fig. 3.

Fig. 4.

deoarece aceasta este de obicei utilizată ca valoare-standard pentru definirea majorității proprietăților fizice, inclusiv a căldurilor de formare care intervin în calculul căldurilor de reacție.

Cele două tabele reprezintă un tablou general al consumului energiei din exterior, al folosirii energiei în instalație și al energiilor reziduale evacuate din instalație.

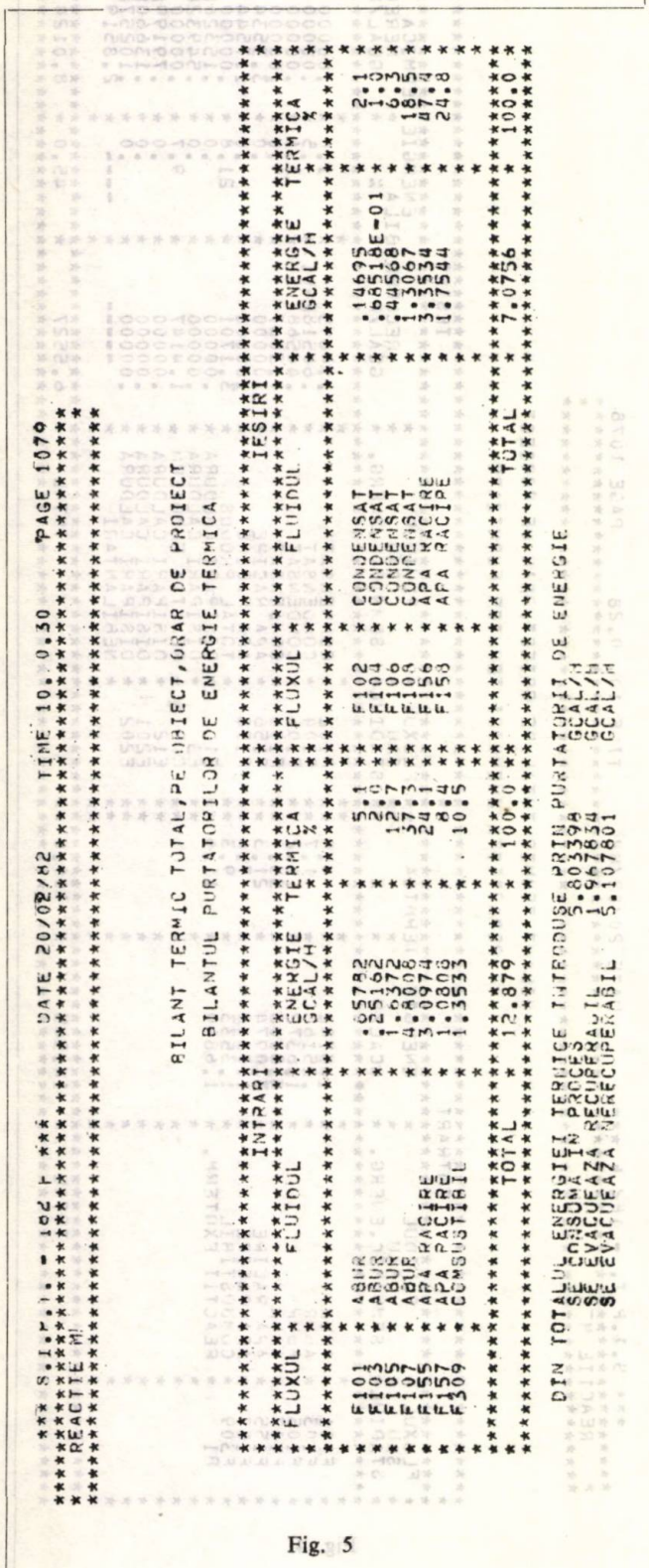


Fig. 5

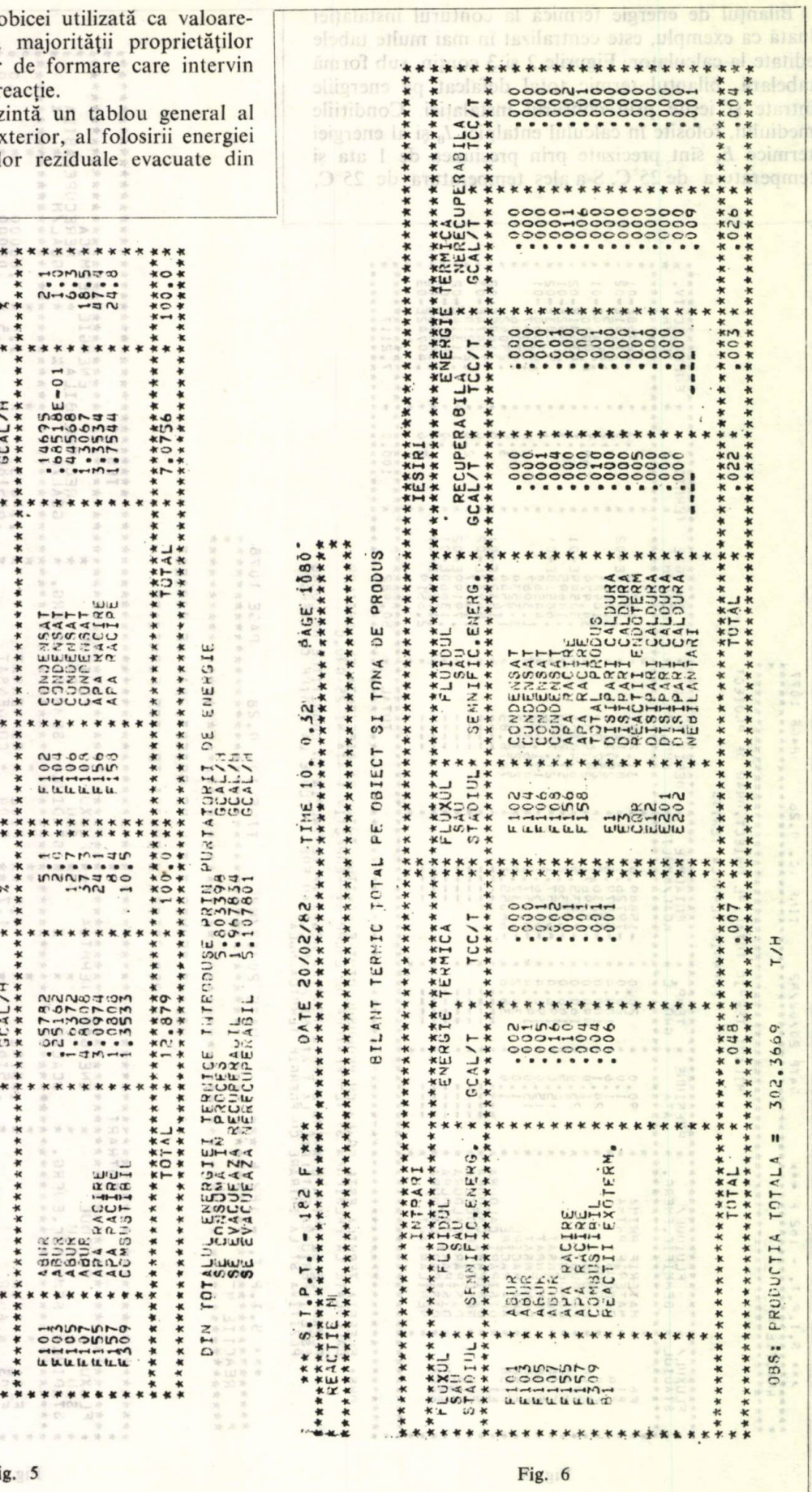


Fig. 6

Se observă că, la intrare, pot exista fluxuri (în exemplu: F6 şi F1) a căror energie termică este negativă, deoarece entalpia I este inferioară entalpiei I_0. Aceste fluxuri au fost incluse la intrări cu energia zero şi la ieşiri cu valoarea respectivă a energiei termice. Fizic, aceasta semnifică faptul că fluxurile în cauză, pentru a ajunge la condiţiile mediului, extrag energia termică din obiectul analizat, deci cantitativ această energie trebuie să apară la ieşiri.

Ultima linie din al doilea tabel — NEBILANŢĂRI — este o cheie de control. Ea scoate în evidenţă eventuale energii termice generate sau consumate în obiect, dar neluate în considerare iniţial, nebilanţări pe stadii produse de erori în date, erori de calcul etc.

În exemplul dat, nebilanţările au fost create intenţionat pentru a scoate în evidenţă rolul lor şi efectele produse în cadrul bilanţului termic.

Tabelul din figura 4 completează imaginea generală a bilanţului termic. Intrările conţin energia termică consumată fie prin fluxuri (exclusiv materiile prime şi auxiliare), fie de la surse interne, iar ieşirile sînt formate din energia termică care părăseşte obiectul, defalcată în cele două categorii: recuperabilă şi nerecuperabilă.

Informaţiile date de acest tabel sînt deosebit de utile pentru aprecierea utilizării energiei termice, a recuperărilor de energie, a pierderilor etc.

Se poate constata ponderea importantă a energiei termice nerecuperabile conţinută de apa de răcire.

Tabelul din figura 5 prezintă bilanţul purtătorilor de energie termică (utilităţi) la intrare şi ieşire din instalaţie. Acest tabel foloseşte pentru analiza capacităţii surselor de energie termică şi a posibilităţii de recuperare a energiei reziduale evacuate prin purtătorii de energie. Tabelul permite şi evaluarea unui randament termic global în raport cu consumul de căldură de la sursele externe.

Ultimul tabel (fig. 6), este un bilanţ a energiilor termice specifice raportate la total produs (produse finite şi auxiliare), fiind util pentru o comparare energetică a instalaţiei analizate cu instalaţii similare.

Simularea propriu-zisă a funcţionării instalaţiei furnizează informaţii suplimentare la nivel de studii făcînd posibilă o analiză energetică detaliată a modului de utilizare a energiei şi a principalelor cauze care conduc la nerecuperări de energie secundară.

De asemenea, prin simularea funcţionării instalaţiei în diverse regimuri de lucru este posibil să se determine efectele energetice astfel încît bilanţul energetic devine un instrument eficient pentru găsirea soluţiilor celor mai adecvate tehnic, economic şi energetic [7]

Utilizarea unui sistem de programe de simulare ca un instrument de calcul al bilanţurilor de energie mai are avantajul că permite simultan analiza atît tehnologică, cît şi energetică a unui sistem dat.

Bibliografie

1. JOHNNIE, C. C., AGGARWAL, D. K., C.E.P., noiemb. 1977, p. 84·
2. MIX, T. J., Chem. Eng. Progr., 74, nr. 4, 1978, p. 49.
3. CARABOGDAN, I. GH. şi colab., Instalaţii termice industriale, Ed. tehnică, 1978.
4. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 29, 1978, p. 656.
5. RUSSELL, R. A., Computers and Chemical Engineering, 4, 1980, p. 167.
6. SEIDER, W. D., Ind. Eng. Chem., ?Process Des. Dev., 18, nr. 2, 1979, p. 292.
7. GAINES, L. D., GADDY, J. L., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, nr. 1, 1976, p. 206.
8. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 31, 1980, p. 896.

Intrat în redacţie: 10. III. 1982

recenzie

* * * Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry. **Echilibre de faze şi proprietăţi ale fluidelor în industria chimică.** Vol. I şi II. Ed. European Federal Chemical Engineering-DECHEMA, Frankfurt (M), 1980, 166 pag. vol. I. şi 1012 pag. vol. II.

Aceste volume cuprind lucrările celei de-a doua Conferinţe internaţionale organizată de Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V. (DECHEMA) împreună cu American Institute of Chemical Engineers şi Federaţia europeană de inginerie chimică (EFCE)., care a reunit un număr de 211 specialişti din învăţămîntul superior şi industrie, din 13 ţări. Au fost prezentate 40 de comunicări şi 31 de postere. Organizarea lucrărilor conferinţei s-a bucurat de aportul prof. S.I. Sandler, Newaek, S.U.A şi prof. H. Knapp de la Universitatea tehnică din Berlinul Occidental. Lucrările au scos în evidenţă eficienţa economică a eforturilor de a se obţine date corecte şi generalizări valabile în domenii cît mai largi ale parametrilor de stare, pentru dezvoltarea proceselor de separare, arătînd pe exemple concrete că erori de cîteva procente asupra constantelor critice sau a constantelor de echilibru, dar chiar de numai 1 K asupra temperaturii de condensare, pot duce la pagube echivalente cu valoarea unor instalaţii de mare capacitate de separare în fiecare an. Se demonstrează de asemenea oportunitatea continuării eforturilor de perfecţionare a aparaturii experimentale şi de obţinere de noi date în special în domeniul valorilor extreme de presiune şi temperatură, deşi există mari depozite de date accesibile. A fost subliniat faptul că perfecţionarea modelelor şi elaborarea unor modele noi sînt în anumite privinţe mai importante decît cercetarea experimentală. Se resimte lipsa unei ecuaţii de stare pentru amestecuri care să dea rezultate satisfăcătoare în toate domeniile volumelor molare. Pentru a se obţine progrese semnificative în acest domeniu, va trebui reexaminată critic aproximaţia de unfluid şi probabil abandonată ideea regulii de amestecare universală, adoptînd reguli de amestecare specifice pentru diferitele contribuţii la energia liberă a amestecurilor. În domeniul amestecurilor lichide va trebui probabil abandonată teoria reticulară şi adoptate modele care ţin seama de variaţiile de volum la amestecare. O parte din lucrări au tratat problema proprietăţilor de transport şi interfaciale.

Sursele de date experimentale, corelarea datelor, problematica băncilor de date, ale utilizării depozitelor de date în procese simulate şi consistenţa, respectiv, solicitările de date consistente pentru aplicaţii industriale au format obiectul a trei secţiuni.

Unele dintre cele mai ample lucrări au fost cele referitoare la utilizarea datelor şi simularea proceselor de separare.

Conferinţa s-a încheiat cu 13 lucrări de ansamblu în care s-a analizat conţinutul contribuţiilor prezentate în lucrări.

Cele 31 de postere, publicate în prima parte a lucrării, pot fi socotite ca exemplificări ale principalelor idei şi metode sintetizate în construcţiile din cea de-a doua parte, pentru o serie de cazuri concrete, izvorîte din cercetări orientate de necesităţi aplicative.

Ca şi alte manifestări ştiinţifice periodice organizate în domeniul termodinamicii soluţiilor şi cea de-a doua Conferinţă internaţională de echilibre de faze şi proprietăţi ale fluidelor în industria chimică, ţinută în Berlinul Occidental, între 11 şi 21 martie 1980 a permis aprecierea însemnătăţii întîlnirilor directe între specialişti ca formă esenţială de documentare la zi, şi a demonstrat încă o dată eficienţa continuităţii efortului sistematic şi organizat depus timp de decenii în aceleaşi direcţii (ecuaţii de stare, modele ale soluţiilor, metode de estimare bazate pe contribuţii de grup etc.) de principalele şcoli consacrate în domeniu.

F. A. GOTHARD

SABIN SÂRBU

Studiul elementului automatizat în reglarea automată, cu aplicații în cercetare

C.Z. 621—52

Lucrarea cuprinde un studiu asupra elementului automatizat ca component al schemei-bloc din sistemul de reglare automată, cu accentuarea unor particularități ale utilizării acestuia în cercetare. După o introducere cu aspect general, se face o tratare teoretică a elementului automatizat pe linia locului de transfer și a funcției indiciale, dîndu-se și un exemplu în acest sens. Ultima parte evidențiază rezultate practice și concluzii legate de particularitățile elementului automatizat, cînd acesta se integrează într-o schemă de reglare specifică laboratoarelor și stațiilor-pilot.

A study on the automatized element as component of the block scheme of a system with automatic control is presented and the applications in the research work are discussed. After a general introduction, the importance, a classification, and some characteristics are presented as well as a theoretical approach of the automatized element on the line of the transfer place and of the indices function and an example is given. The last part provides practical results and conclusions on the pecularities of the automatized element when integrated in a control scheme characteristic of laboratories and pilopilot plants.

Работа относится к изучению автоматизированного элемента как компонента блочной схемы системы автоматического регулирования, с упором на некоторых особенностях ее применения в области научных исследований. После общего введения, значения, классификации, характеристик дается теоретическая трактовка автоматизированного элемента на линии места передачи и показательной функции, с иллюстрирующими примером. В последней части выделяются практические результаты и выводы, связанные с особеностями автоматизированного элемента когда он интегрируется в схеме регулирования, спецификой для лабораторий и пилотных установок.

Elementul automatizat (EA) este partea din instalația tehnologică asupra căreia se acționează pentru a menține constanți unul sau mai mulți parametri. El este partea din circuitul de reglare și ca atare trebuie cunoscut în profunzime, pentru a i se da un „diagnostic" corespunzător [6]. Asupra elementului automatizat acționează regulatorul prin mărimea de execuție m și mărimile de perturbație z, a căror modificare nu poate fi prevăzută și care trebuie înlăturate prin reglare.

Studiul complet al elementului automatizat presupune cunoașterea tipului de bază, și anume dacă elementul automatizat este cu sau fără compensare — element automatizat fără întîrziere, de ordinul I, II sau superior, sau element automatizat numai cu timp mort —, variația în timp a mărimii reglate la diferite perturbații, verificarea stabilității în timp și supunerea lui la încercări pentru determinarea domeniului de variație a mărimii reglate.

Tipurile de elemente automatizate întîlnite în general în industria chimică și în special în cercetare sînt foarte diferite, iar pretențiile în ceea ce privește calitatea reglării cresc mereu. Totuși, principalii parametri ai elementului automatizat cu care se lucrează este timpul mort T_m și constanta de timp T_s, care au valori relativ mici în comparație cu cele întîlnite în industrie. Limitele de variație pentru T_m sînt 0,2—3 min și pentru T_s 1—30 min, ceea ce face ca reglarea unor parametri să se poată face chiar și cu regulatoare bipoziționale [7].

Studiul comportării elementului automatizat se poate face fie pe baza locului de transfer, fie a funcției indiciale, iar cuplarea lui cu un regulator automat se face în funcție de comportarea elementului în regim dinamic și static.

Aspectul teoretic al problemei

Funcția de transfer a elementului automatizat este dată de ecuația:

$$e = Y_s(s)\cdot m + Y_{sz_1}(s)\cdot z_1 + Y_{sz_2}(s)\cdot z_2 + \cdots \quad (1$$

Ing. SABIN SÂRBU, Institutul de cercetări pentru produse auxiliare organice — Mediaș.

SABIN SÂRBU

Studiul elementului automatizat în reglarea automată, cu aplicații în cercetare

C.Z. 621—52

Lucrarea cuprinde un studiu asupra elementului automatizat ca component al schemei-bloc din sistemul de reglare automată, cu accentuarea unor particularități ale utilizării acestuia în cercetare. După o introducere cu aspect general, se face o tratare teoretică a elementului automatizat pe linia locului de transfer și a funcției indiciale, dîndu-se și un exemplu în acest sens. Ultima parte evidențiază rezultate practice și concluzii legate de particularitățile elementului automatizat, cînd acesta se integrează într-o schemă de reglare specifică laboratoarelor și stațiilor-pilot.

A study on the automatized element as component of the block scheme of a system with automatic control is presented and the applications in the research work are discussed. After a general introduction, the importance, a classification, and some characteristics are presented as well as a theoretical approach of the automatized element on the line of the transfer place and of the indices function and an example is given. The last part provides practical results and conclusions on the pecularities of the automatized element when integrated in a control scheme characteristic of laboratories and pilopilot plants.

Работа относится к изучению автоматизированного элемента как компонента блочной схемы системы автоматического регулирования, с упором на некоторых особенностях ее применения в области научных исследований. После общего введения, значения, классификации, характеристик дается теоретическая трактовка автоматизированного элемента на линии места передачи и показательной функции, с иллюстрирующими примером. В последней части выделяются практические результаты и выводы, связанные с особеностями автоматизированного элемента когда он интегрируется в схеме регулирования, спецификой для лабораторий и пилотных установок.

Elementul automatizat (EA) este partea din instalația tehnologică asupra căreia se acționează pentru a menține constanți unul sau mai mulți parametri. El este partea din circuitul de reglare și ca atare trebuie cunoscut în profunzime, pentru a i se da un „diagnostic" corespunzător [6]. Asupra elementului automatizat acționează regulatorul prin mărimea de execuție m și mărimile de perturbație z, a căror modificare nu poate fi prevăzută și care trebuie înlăturate prin reglare.

Studiul complet al elementului automatizat presupune cunoașterea tipului de bază, și anume dacă elementul automatizat este cu sau fără compensare — element automatizat fără întîrziere, de ordinul I, II sau superior, sau element automatizat numai cu timp mort —, variația în timp a mărimii reglate la diferite perturbații, verificarea stabilității în timp și supunerea lui la încercări pentru determinarea domeniului de variație a mărimii reglate.

Tipurile de elemente automatizate întîlnite în general în industria chimică și în special în cercetare sînt foarte diferite, iar pretențiile în ceea ce privește calitatea reglării cresc mereu. Totuși, principalii parametri ai elementului automatizat cu care se lucrează este timpul mort T_m și constanta de timp T_s, care au valori relativ mici în comparație cu cele întîlnite în industrie. Limitele de variație pentru T_m sînt 0,2—3 min și pentru T_s 1—30 min, ceea ce face ca reglarea unor parametri să se poată face chiar și cu regulatoare bipoziționale [7].

Studiul comportării elementului automatizat se poate face fie pe baza locului de transfer, fie a funcției indiciale, iar cuplarea lui cu un regulator automat se face în funcție de comportarea elementului în regim dinamic și static.

Aspectul teoretic al problemei

Funcția de transfer a elementului automatizat este dată de ecuația:

$$e = Y_s(s)\cdot m + Y_{sz_1}(s)\cdot z_1 + Y_{sz_2}(s)\cdot z_2 + \cdots \quad (1$$

Ing. SABIN SÂRBU, Institutul de cercetări pentru produse auxiliare organice — Mediaș.

unde:

e este mărimea reglată;

m — mărimea de acționare;

$z_1 - z_n$ — mărimile de perturbație.

Funcțiile de transfer din relația 1, trebuie calculate, fiecare separat, din datele instalației sau trebuie determinate prin încercări. Astfel:

$$Y_s(s) = \frac{e}{m}\ ; \quad Y_{sz_1}(s) = \frac{e_1}{z_1}\ ; \quad Y_{sz_2}(s) = \frac{e_2}{z_2} \qquad (2)$$

La calculul stabilității procesului de reglare este suficient să se calculeze numai funcția de transfer $Y_s(s)$ a elementului automatizat.

În multe cazuri se consideră că există o mărime de perturbație predominantă, iar celelalte se neglijează, și în acest caz ecuația simplificată este:

$$e = Y_s(s) \cdot m + c_1 Y_s(s) \cdot z, \qquad (3)$$

unde se consideră că mărimea de execuție m și cea de perturbație z acționează prin aceeași funcție $Y_s(s)$ asupra mărimii reglate e. Factorul constant c_1 ia în considerare dimensiunile diferite ale mărimilor m și z. În cele ce urmează se consideră că $c_1 = 1$, adică se măsoară atît m, cît și z în aceleași unități de măsură, m acționează în scopul anulării perturbației z în regim staționar.

În figura 1 a, este reprezentat un element automatizat conform ecuației 1, iar în figura 1 b, unul simplificat.

Funcția de transfer $Y_s(s)$ a elementului automatizat constituie caracteristica lui esențială și se exprimă într-o formă generală prin expresia:

$$Y_s(s) = \frac{e}{m} = \frac{b_0 + b_1 s + \ldots}{a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + \ldots} e^{-T_m \cdot s} \qquad (4)$$

sau, cum se consideră la multe elemente automatizate, funcția de transfer ca un element de întîrziere:

$$Y_s(s) = \frac{e}{m} = \frac{K_s}{1 + T_{s_1} \cdot s + T_{s_2} \cdot s^2 + \ldots} = \frac{1}{c_0 + c_1 s + c_2 s^2 + \ldots} \qquad (5)$$

Pentru studiul procesului de reglare cu ajutorul locului de transfer se indică a se determina locul de transfer negativ invers, care se formează cu ajutorul vectorilor c_0, $c_1 s$, $c_2 s^2 \ldots$ Legea de formare se obține punînd expresia (5) sub forma:

$$-\frac{1}{Y_s(s)} = \frac{-m_s}{e_s} = -c_0 - c_1 s - c_2 s^2 - \ldots \qquad (6)$$

iar locul de transfer negativ invers al elementului automatizat este reprezentat în figura 2.

Se întîlnesc deseori elemente automatizate cu niște componente independente, ale căror constante nu pot fi modificate decît în mică măsură. De aceea, sînt importante forma ecuației diferențiale a elementului, precum și valoarea numerică a coeficienților c_0, c_1, $c_2 \ldots$ din această ecuație. Printr-o construcție adecvată a regulatorului automat și printr-o alegere potrivită a coeficienților, va trebui obținut un proces de reglare util.

Dacă studiul elementului automatizat se face pe baza funcției indiciale, atunci trebuie să se aibă în vedere comportarea lui în regim staționar. Se trasează caracteristica elementului automatizat în funcție de o serie de perturbații z, și apoi se apreciază în ce măsură mărimea reglată e poate fi menținută la valoarea prescrisă e_p.

În figura 4 s-au trasat trei caracteristici ale elementului automatizat la perturbațiile $z_1 - z_3$, și pentru a se evidenția mai bine posibilitatea înlăturării erorii staționare Δe_{PA}, a mărimii reglate e, s-au trasat și caracteristicile unui regulator cu componente P și I; m_h este valoarea maximă a mărimii de acționare care poate intra în sistem.

După cum se poate observa, punctul de funcționare A al completului-element automatizat și regulator — se schimbă mereu la apariția unor perturbații, iar acestea pot fi de diferite valori. Sarcina reglării este de a le înlătura într-un timp cît mai scurt și fără erori staționare. După cum se știe, regulatorul P nu poate înlătura complet eroarea staționară Δe_{PA}, chiar dacă se mărește amplificarea în detrimentul domeniului de proporționalitate E_p, ori acesta, la rîndul său, nu poate fi micșorat prea mult, deoarece se creează pericolul intrării în zona instabilă. Din combinarea caracteristicilor elementului automatizat și regulatorului I, eroarea staționară poate fi complet înlăturată pentru orice perturbații, dar cu prețul unor oscilații prelungite și al unor suprareglări mari. Din acest motiv, regulatorul, care con-

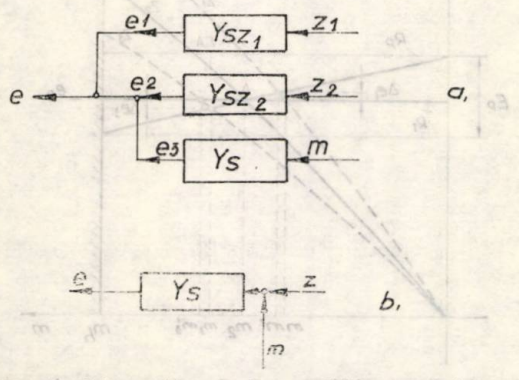


Fig. 1. Schema-bloc a elementului automatizat: *a* — schema generală; *b* — schema simplificată

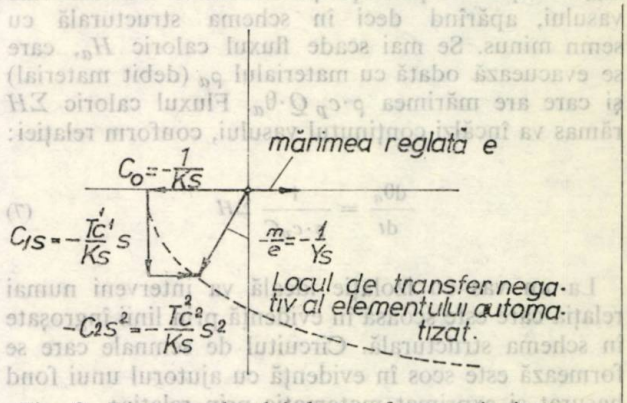


Fig. 2. Diagrama locului de transfer negativ invers pentru elementul automatizat, conform relației 6.

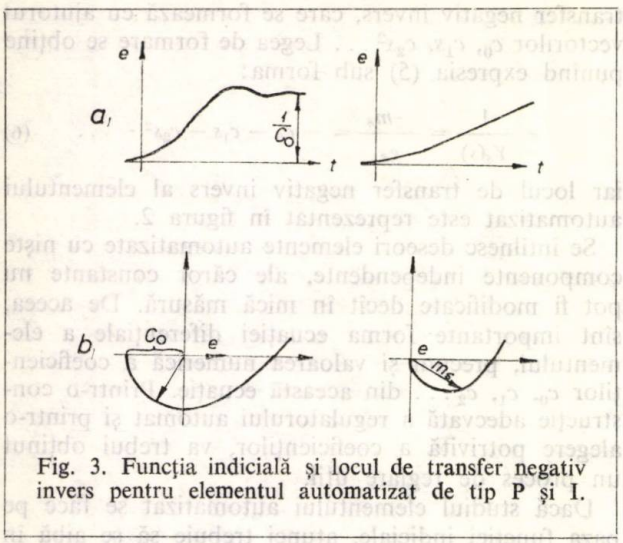


Fig. 3. Funcţia indicială şi locul de transfer negativ invers pentru elementul automatizat de tip P şi I.

ţine atît componente P, cît şi I, dă atît viteza de răspuns mai mari, cît şi suprareglări mici şi fără erori staţionare. Acordarea optimă a regulatorului în interacţiunea cu un element automatizat trebuie făcută de la caz la caz, dar, oricum, ea depinde de complexitatea elementului automatizat, care uneori este greu de stăpînit.

Se dă un exemplu de schemă structurală a unui vas de amestec — ca element automatizat — cu un acumulator de energie, în care se includ relaţiile existente între suma cantităţilor de căldură şi temperaturi. Se admite existenţa unui amestec total conţinut în gaz avînd temperatura θ_a; cantitatea de căldură iniţială va fi deci:

$$\rho \cdot c_p \cdot C \cdot \theta_a(0+),$$

unde:

ρ este densitatea;
c_p — căldura specifică;
C — capacitatea recipientului;
$\theta_a(0+)$ — temperatura iniţială.

La acestea se adaugă fluxurile calorice H_1 şi H_2 ale debitelor de fluid, în timp ce fluxul caloric H_M se pierde prin părţile metalice neizolate ale vasului, apărînd deci în schema structurală cu semn minus. Se mai scade fluxul caloric H_a, care se evacuează odată cu materialul ρ_a (debit material) şi care are mărimea $\rho \cdot c_p Q \cdot \theta_a$. Fluxul caloric ΣH rămas va încălzi conţinutul vasului, conform relaţiei:

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot c_p C} \Sigma H \qquad (7)$$

La un vas cu izolaţie ideală va interveni numai relaţia care este scoasă în evidenţă prin linii îngroşate în schema structurală. Circuitul de semnale care se formează este scos în evidenţă cu ajutorul unui fond haşurat şi exprimat matematic prin relaţia:

$$K/(1 + T_s \cdot s) \qquad (8)$$

Constanta de timp $T_s = C/Q$ (C fiind volumul rezervorului şi Q — fluxul caloric), iar diferenţa dintre temperatura metalului θ_M şi a mediului ambiant θ_A orientează fluxul pierderii de căldură $H_{MA} = K_{MA} \cdot A_{MA}(\theta_M - \theta_A)$ spre exterior; A_{MA} este suprafaţa metalică în contact cu exteriorul, iar K_{MA} este coeficientul corespunzător de transfer al căldurii. Cantitatea de căldură $\rho_M \cdot c_M \cdot C_M \cdot \theta_n(0+)$ acumulată în metal serveşte la determinarea stării iniţiale. Caracteristica temperaturii metalului θ_M va rezulta din cantitatea de căldură $\Sigma H_M = H_M - M_{MA}$ acumulată în volumul metalului C_M în unitatea de timp, pe baza relaţiei:

$$\frac{d\theta_M}{dt} = \frac{1}{\rho_M \cdot c_M \cdot C_M} \cdot \Sigma H_M \qquad (9)$$

Prin aceasta se poate indica şi diferenţa de temperatură $(\theta_a - \theta_M)$ dintre conţinutul vasului şi peretele lui, care stabileşte fluxul caloric, respectiv $H_M = K_M \cdot A_M(\theta_a - \theta_M)$.

Rezultate practice

În cadrul Institutului de cercetări produse auxiliare organice — Mediaş, au fost studiate cîteva tipuri de elemente automatizate utilizate în cercetare, care apoi, introduse în schemele circuitelor, au dat rezultate bune atît în reglarea izotermă, cît şi în cea programată. Majoritatea elementelor automatizate, utilizate, se caracterizează printr-o constantă de timp T_s pînă la 30 min. Este vorba, în special, de unele vase de reacţie cu un raport între diametru şi înălţime nefavorabil şi unde, în mod obişnuit, apare un gradient de temperatură între bază şi vîrf şi care de multe ori denaturează exactitatea măsurărilor.

Există cerinţe ca pe lungimea unui vas de 2—3 m să se realizeze un anumit profil de temperatură, pentru a se realiza zone preferenţiale de reacţie şi care eventual să se poată deplasa în timpul experienţelor. Coordonarea parametrului de bază pentru

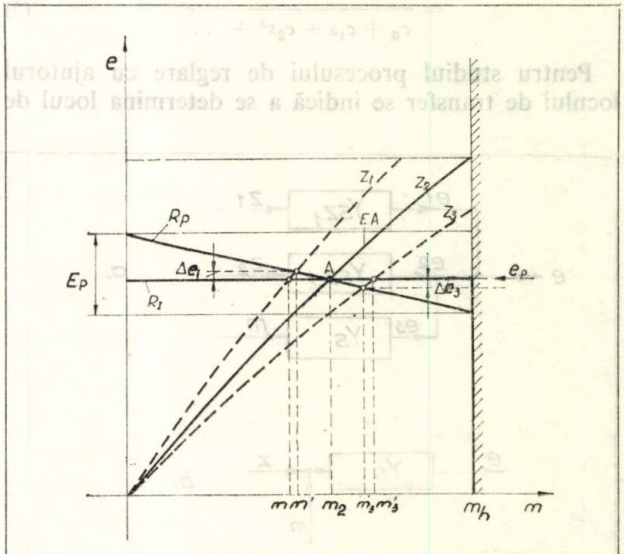


Fig. 4. Caracteristica unui element automatizat cu compensare şi caracteristica unui regulator PI.

a se obține în final un regim optim de valori constituie pentru cercetare una dintre problemele de bază pentru ca recomandările pentru faza industrială să conțină date verificate. În alte cazuri, datorită scării reduse la care se lucrează în cercetare, incintele în care se produc reacțiile chimice și care trebuie controlate sînt foarte reduse; plasarea unor elemente sensibile în zona respectivă reduc secțiunea de trecere, cu toate consecințele ce decurg de aici.

Mai există și inconvenientul ce derivă din lipsa unor elemente de reglare corespunzătoare dimensiunilor reduse ale aparatelor tehnologice, a fluxurilor componenților ce intră în reacții, a elementelor sensibile — traductoare — și a elementelor de execuție și pentru care de cele mai multe ori nu se pot utiliza bucle de reglare cu regulatoare continue. Dacă se ia în considerare și costul relativ ridicat al unui circuit de reglare în sistem continuu, față de o instalație de laborator, se înțelege de ce nu se aplică pe o scară prea mare reglarea automată a parametrilor în fază de laborator.

Cele mai indicate circuite de reglare pentru laboratoarele de cercetare în chimie rămîn cele cu acțiune discontinuă, care printr-o perfecționare a schemei clasice pot răspunde unor exigențe sporite [7]. Este vorba de regulatoarele bi- și tripoziționale cu funcționare cvasicontinuă, în special la reglările de temperatură, nivel, debite sau presiuni [2].

Pentru realizarea unei reglări cît mai exacte au fost utilizate metode date de relația:

$$\Delta e = e_{\max} \cdot \frac{T_m}{T_s} \qquad (10)$$

unde:

Δe este domeniul de oscilație a mărimii reglate;

$e_{\max}$ — valoarea maximă a mărimii de ieșire fără regulator;

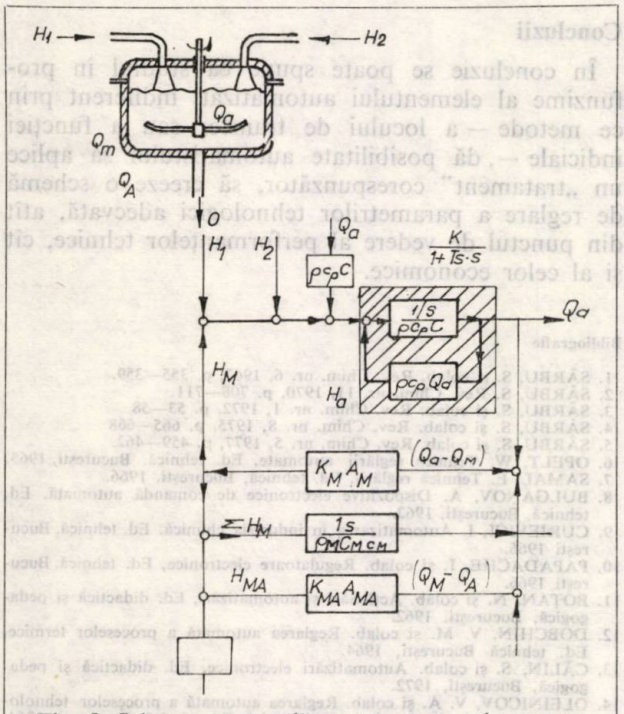


Fig. 5. Schema structurală pentru un vas de amestec a două debite de lichid cu temperaturi diferite, ca element automatizat.

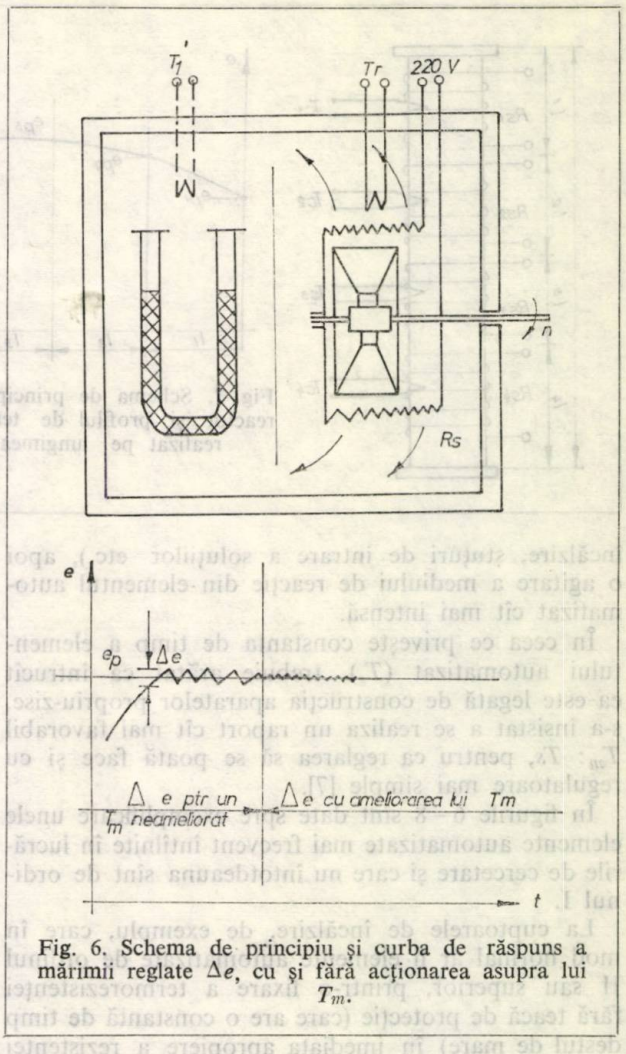


Fig. 6. Schema de principiu și curba de răspuns a mărimii reglate Δe, cu și fără acționarea asupra lui T_m.

T_m — timpul mort al elementului automatizat;

T_s — constanta de timp a elementului automatizat.

În ceea ce privește valoarea maximă a mărimii reglate ($e_{\max}$), care are o importanță mare în mărimea și semnul domeniului de oscilație Δe, s-a acționat în două moduri, și anume:

— La aparatele cu reglare izotermă s-a limitat valoarea corespunzătoare lui m (care de cele mai multe ori este o mărime electrică) raportului $e_{\max}$; e_p la 2:1, adică rezerva de putere din elementul automatizat este de maximum 100% [7].

— Dacă elementul automatizat lucrează în regim programat, unde mărimea de referință e_p este variabilă, s-a aplicat schema de reglare cu divizarea puterii totale într-una de bază și în una care trece prin regulator. De la raportul $e_{\max}$: $e_p = 2{:}1$, s-a schimbat conexiunea circuitului de alimentare, lăsîndu-se un m necontrolat egal cu 50—70% din puterea totală; acest compromis a dus la micșorarea substanțială a domeniului de oscilație Δe.

Micșorarea timpului mort în elementul automatizat (T_m) s-a realizat acționînd pe două căi, fiecare cu o cotă anume în valoarea domeniului de oscilație Δe. O primă fază, prin amplasarea elementului sensibil (termocuplu, termorezistență, electrozi de pH etc.) în apropierea mărimii de execuție (sursă de

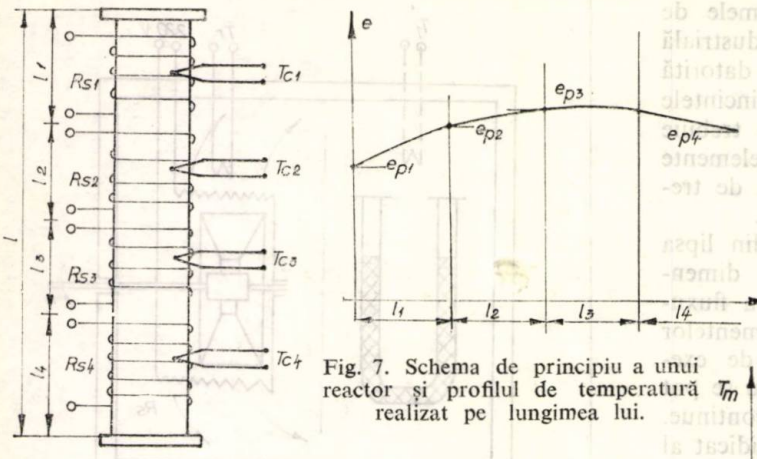


Fig. 7. Schema de principiu a unui reactor şi profilul de temperatură realizat pe lungimea lui.

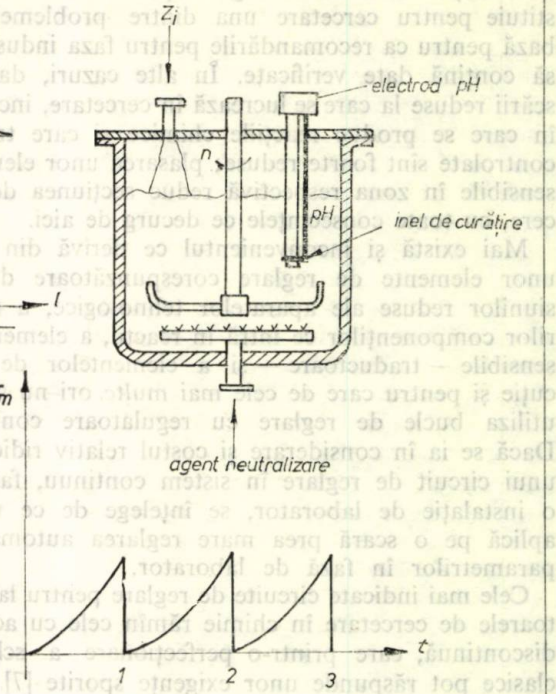


Fig. 8. Vas de reacţie pentru reglarea *p*H-ului unei soluţii, cu dispozitiv de curăţire a electrodului de măsură şi creşterea lui T_m în timpul depunerii pe electrod a unor substanţe izolatoare.

încălzire, ştuţuri de intrare a soluţiilor etc.), apoi o agitare a mediului de reacţie din elementul automatizat cît mai intensă.

În ceea ce priveşte constanta de timp a elementului automatizat (T_s), trebuie arătat că întrucît ea este legată de construcţia aparatelor propriu-zise, s-a insistat a se realiza un raport cît mai favorabil T_m: Ts, pentru ca reglarea să se poată face şi cu regulatoare mai simple [7].

În figurile 6—8 sînt date spre exemplificare unele elemente automatizate mai frecvent întîlnite în lucrările de cercetare şi care nu întotdeauna sînt de ordinul I.

La cuptoarele de încălzire, de exemplu, care în mod normal ar fi elemente automatizate de ordinul II sau superior, printr-o fixare a termorezistenţei fără teacă de protecţie (care are o constantă de timp destul de mare) în imediata apropiere a rezistenţei de încălzire şi în drumul curentului de aer, s-a redus simţitor domeniul de oscilaţie Δe, ajungîndu-se pînă la $\pm 0{,}25$°C (fig. 6).

În figura 7 este reprezentat tipul unui element automatizat la care trebuie realizat un anumit profil de temperatură pe lungimea lui (care uneori ajunge la 1,5—2 m). Constantele de timp ale aparatului, şi în special T_m, pentru fiecare circuit de reglare, pot fi influenţate numai printr-o amplasare a elementului sensibil în imediata apropiere a sursei de încălzire şi cu o anumită rezervă de putere de încălzire.

Reglarea *p*H-ului în condiţiile unor substanţe care polimerizează pe electrozi este, de asemenea, o problemă destul de dificilă şi unde geometria vasului, combinată cu tipul agitării soluţiilor şi al amplasării elementului de măsură, are un rol determinant. Se constată că depunerea de polimeri pe electrozi duce la o insensibilizare a măsurării, care în circuitul de reglare are un efect similar cu creşterea lui T_m. În anumite situaţii nu se poate realiza o reglare de *p*H fără ca pe electrodul de măsură să se monteze un inel de curăţire a electrodului (fig. 8).

Prin completarea unor scheme de reglare a temperaturii cu elemente moderne de comutare—tiristoare —, s-a făcut un salt calitativ foarte important, în sensul că energia introdusă în elementul automatizat poate fi dozată proporţional cu eroarea prin eşantionarea mărimii de execuţie, care la limită se identifică cu o reglare continuă, fără să pericliteze viaţa elementului de comandă. De asemenea, s-a putut acţiona după un program de reglare a debitelor prin variaţia curentului de la motoarele electrice de antrenare, utilizîndu-se scheme cu tiristoare, ceea ce este foarte important în cercetare.

Concluzii

În concluzie se poate spune că studiul în profunzime al elementului automatizat, indiferent prin ce metode — a locului de transfer sau a funcţiei indiciale —, dă posibilitate automatistului să aplice un „tratament" corespunzător, să creeze o schemă de reglare a parametrilor tehnologici adecvată, atît din punctul de vedere al performanţelor tehnice, cît şi al celor economice.

Bibliografie

1. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. nr. 6, 1967, p. 355—359.
2. SÂRBU, S. Rev. Chim. nr. 11, 1970, p. 708—711.
3. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. nr. 1, 1972, p. 53—58
4. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. nr. 8, 1975, p. 665—668
5. SÂRBU, S. şi colab. Rev. Chim. nr. 5, 1977, p. 459—462.
6. OPELT, W. Tehnica reglării automate, Ed. tehnică. Bucureşti, 1965.
7. SAMAL, E. Tehnica reglării, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
8. BULGANOV, A. Dispozitive electronice de comandă automată. Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
9. CURIEVICI, I. Automatizarea în industria chimică. Ed. tehnică, Bucureşti 1966.
10. PĂPĂDACHE, I. şi colab. Regulatoare electronice, Ed. tehnică. Bucureşti 1966.
11. BOŢAN, N. şi colab. Acţionări şi automatizări, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
12. DOBCHIN, V. M. şi colab. Reglarea automată a proceselor termice, Ed. tehnică Bucureşti, 1964.
13. CĂLIN, S. şi colab. Automatizări electronice. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
14. OLEINICOV, V. A. şi colab. Reglarea automată a proceselor tehnologice în industria de petrol şi petrochimică. Ed. tehnică. Bucureşti, 1964.
15. KORANDEEV, K. B. şi colab. Metode electrice de control automat. Moscova, 1965.

Intrat în redacţie: 8. IX. 1981

JEAN SAUCIUC

Analiza fluorimetrică a soluțiilor cu absorbanță ridicată

C.Z. 543.426

Pentru calcularea cu precizie a rezultatelor analizelor fluorimetrice, s-a stabilit teoretic și s-a verificat experimental o nouă corelație între concentrația substanței fluorescente, intensitatea radiației fluorescente și absorbanța soluției analizate pentru radiația excitantă și pentru radiația fluorescentă. Corelația este aplicabilă în domeniul de variație a absorbanțelor cuprins între 0,0 și 1,0 indiferent dacă absorbția radiațiilor este cauzată de substanța care se analizează sau de substanțe impurificatoare, prezente în concentrații variabile.

A new relation between the concentration of the fluorescent substance the intensity of the fluorescent radiation and the absorbance of the analysed solution for the exciting radiation and for the fluorescent radiation was theoretically established and experimentally proved with a view to precisely compute the results of the fluorimetric analyses. The relation can be applied in the absorbance variation range between 0.0 and 1.0 whether the radiation absorbtion is determined by the substance to be analysed or by various concentrations of impurities.

Для точного расчета результатов флуориметрического анализа теоретически установлено и экспериментально проверено новое соотношение между концентрацией флуоресцирующего вещества, интенсивностью флуоресцирующего излучения и абсорбционоспособностью анализируемого раствора для возбуждающего излучения и флуоресцирующего излучения. Соотношение может применяться в области колебания абсорбционоспособности от нуля до 1,0, независимо от того, кто абсорбирует излучения-само анализируемое вещество или загрязнения, присутствующие в различных концентрациях.

Metodele fluorimetrice de analiză nu au ajuns la o utilizare atît de largă ca metodele spectrofotometrice, deși manifestările fluorescenței sînt mult mai sensibile decît cele ale absorbției luminii în soluții. Această rămînere în urmă se datorește lipsei unui suport matematic adecvat, necesar calculării rezultatelor analizelor fluorimetrice, în timp ce analizele spectrofotometrice beneficiază de exprimarea matematică a cunoscutei legi Lambert-Beer, de o valoare excepțională. Ecuațiile cunoscute din literatura de specialitate [1—11], care descriu corelația dintre intensitatea radiației fluorescente emise de soluția substanței fluorescente, în funcție de concentrația acesteia, sînt aplicabile la analizarea soluțiilor substanțelor pure, dar sînt inaplicabile la analizarea soluțiilor întîlnite în practică, cînd de obicei sînt prezente substanțe perturbatoare.

În această lucrare se prezintă un nou procedeu de calcul al rezultatelor analizelor fluorimetrice, bazat pe o nouă corelație între concentrația substanței fluorescente și intensitatea radiației fluorescente, o corelație aplicabilă nu numai la analizarea substanțelor pure, ci și a substanțelor fluorescente aflate în prezența substanțelor perturbatoare, care absorb radiația excitantă și radiația fluorescentă.

Chim. JEAN SAUCIUC, Institutul agronomic „Ion Ionescu de la Brad" —Iași

1. Considerații teoretice

Se consideră că soluția substanței fluorescente se află într-o cuvă paralelipipedică, prezentată în secțiune orizontală în figura 1; radiația excitantă tra-

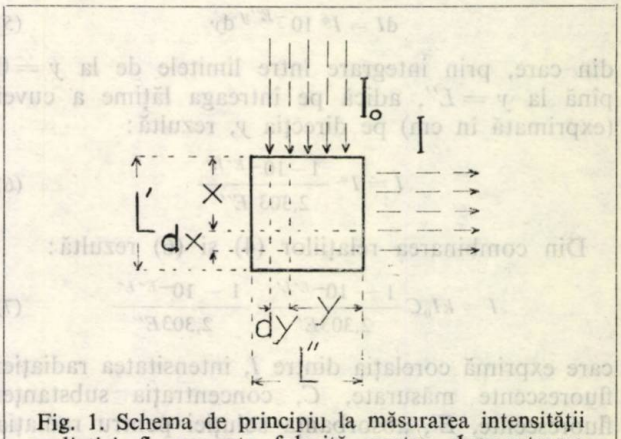


Fig. 1. Schema de principiu la măsurarea intensității radiației fluorescente folosită pentru demonstrarea relațiilor (11) și (12).

versează cuva pe direcția x, iar radiația fluorescentă este observată pe direcția y, perpendicular pe direcția x.

Intensitatea radiației fluorescente emisă în diverse secțiuni ale cuvei se caracterizează prin neuniformitate, cauzată de neuniformitatea excitării, deoarece intensitatea radiației excitantă descreşte pe parcursul x conform legii Lambert-Beer.

Intensitatea radiației fluorescente dI^* emisă de un element de volum cu grosimea dx — considerat în secțiune perpendiculară pe direcția de propagare a radiației excitante — este proporțională cu concentrația substanței fluorescente C și cu intensitatea radiației excitante I_x din acel element de volum:

$$dI^* = kCI_x dx \tag{1}$$

unde k este o constantă de proporționalitate. Intensitatea radiației excitante I_x este dependentă de intensitatea radiației I_0 furnizată de sursă, de distanța x parcursă de radiația excitantă prin soluția fluorescentă și de absorbanța E' a aceleiași soluții pentru radiația excitantă:

$$I_x = I_0 10^{-E'x} \tag{2}$$

Din combinarea ecuațiilor (1) și (2) rezultă ecuația (3), care exprimă variația intensității radiației fluorescente în diverse secțiuni ale cuvei de măsurare:

$$dI^* = kI_0C\,10^{-E'x}\,dx \tag{3}$$

Intensitatea radiației fluorescente totale I^* rezultă prin integrarea ecuației diferențiale (3) între limitele de la $x = 0$ pînă la $x = L'$, adică pe întreaga lățime a cuvei, exprimată în cm:

$$I^* = kI_0C\,\frac{1 - 10^{-E'L'}}{2{,}303\,E'} \tag{4}$$

Pe parcursul spre receptorul de radiații, intensitatea radiației fluorescente emise I^* este diminuată datorită absorbției, în funcție de distanța y străbătută și de absorbanța soluției fluorescente E'' pentru radiația fluorescentă.

Deci, intensitatea radiației fluorescente emise într-un volum elementar de grosime dy — considerat în secțiune perpendiculară pe direcția de observare — ajunge la receptorul de radiații cu valoarea dI, dată de ecuația:

$$dI = I^*\,10^{-E''y}\,dy \tag{5}$$

din care, prin integrare între limitele de la $y = 0$ pînă la $y = L''$, adică pe întreaga lățime a cuvei (exprimată în cm) pe direcția y, rezultă:

$$I = I^*\,\frac{1 - 10^{-E''L''}}{2{,}303\,E''} \tag{6}$$

Din combinarea relațiilor (4) și (6) rezultă:

$$I = kI_0C\,\frac{1 - 10^{-E'L'}}{2{,}303E'} \cdot \frac{1 - 10^{-E''L''}}{2{,}303E''} \tag{7}$$

care exprimă corelația dintre I, intensitatea radiației fluorescente măsurate, C, concentrația substanței fluorescente, E', absorbanța soluției pentru radiația excitantă, E'', absorbanța soluției pentru radiația fluorescentă și L' și L'', dimensiunile cuvei în care se face măsurătoarea, cînd intensitatea radiației fluorescente se măsoară perpendicular pe direcția radiației excitante, la o singură trecere a radiațiilor excitante și fluorescente prin soluție.

Relația (7) este o ecuație generală, din care se pot deduce alte relații cu aplicabilitate limitată pentru anumite cazuri particulare:

— în cazul soluțiilor pure și foarte diluate, la care absorbanța pentru radiațiile excitantă și fluorescentă este foarte mică ($E' = E'' = 0$), relația (7) devine:

$$I = \text{prop. } C \tag{8}$$

adică relația folosită cvasigeneral în fluorimetrie, dar care este aplicabilă numai în domeniul restrîns, în care există o corelație de proporționalitate directă între concentrație și intensitatea radiației fluorescente;

— în cazul soluțiilor care nu absorb radiația fluorescentă ($E'' = 0$), dar absorb radiația excitantă ($E' \neq 0$), iar această absorbție se datorește doar prezenței substanței fluorescente și, deci, absorbanța E' se poate înlocui cu produsul dintre concentrația C și coeficientul de absorbanță E al soluției fluorescente, se obține relația:

$$I = \text{prop. } (1 - 10^{-CEL'}) \tag{9}$$

care apare în unele lucrări de specialitate [2—6; 8; 9; 11].

Folosirea relației (7) în scopuri analitice în forma:

$$C = \frac{I}{kI_0} \cdot \frac{2{,}303E'}{1 - 10^{-E'L'}} \cdot \frac{2{,}303E''}{1 - 10^{-E''L''}} \tag{10}$$

se simplifică considerabil prin introducerea factorilor F' și F'' de corecție pentru valorile măsurate ale intensității radiației fluorescente, definiți prin expresiile:

$$F' = \frac{2{,}303E'}{1 - 10^{-E'}} \equiv \frac{2{,}303(2 - \lg T')}{1 - 0{,}01T'} \tag{11}$$

$$F'' = \frac{2{,}303E''}{1 - 10^{-E''}} \equiv \frac{2{,}303(2 - \lg T'')}{1 - 0{,}01T''} \tag{11'}$$

în care T' și T'' sînt transmitanțele procentuale pentru radiațiile excitantă și fluorescentă. Relațiile (11) și (11') sînt aplicabile cînd $L' = L'' = 1$ cm (ceea ce se întîlnește în cazurile cele mai frecvente). Valorile factorilor F' sau F'' în dependență de absorbanțele E' sau E'', conform relațiilor (11) sau (11') sînt prezentate în tabelul 1. Factorii de corecție au valori cuprinse între 1,00 și 2,56, cînd absorbanțele variază între 0,00 și 1,00, deci în domeniul obișnuit al măsurătorilor fotometrice. Factorii F' și F'' diferențiază relațiile (7) și (10) de relația primitivă (8), și anume reflectă și compensează abaterea de la proporționalitatea directă a relației dintre intensitatea radiației fluorescente și concentrația substanței fluorescente, abatere cauzată de absorbția radiațiilor excitante și fluorescente în soluția analizată. Prin folosirea factorilor F' și F'' relația (10) devine:

$$C = KIF'F'' \tag{12}$$

în care $K = 1/kI_0$ are valoare constantă, fiind o caracteristică constructivă a dispozitivului de măsurare a fluorescenței.

Tabelul 1

CALCULUL FACTORILOR DE CORECȚIE $F = \frac{2{,}3026E}{1-10^{-E}}$

Absorbanță	A doua zecimală a absorbanței									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	factori de corecție ai fluorescenței									
0,0	1,000	1,012	1,023	1,035	1,047	1,059	1,071	1,083	1,095	1,107
0,1	1,120	1,132	1,145	1,157	1,170	1,182	1,195	1,208	1,222	1,235
0,2	1,248	1,261	1,275	1,288	1,302	1,315	1,329	1,343	1,357	1,371
0,3	1,385	1,399	1,413	1,427	1,442	1,457	1,471	1,485	1,500	1,515
0,4	1,530	1,545	1,560	1,575	1,591	1,606	1,621	1,636	1,652	1,668
0,5	1,684	1,700	1,715	1,731	1,747	1,763	1,780	1,796	1,812	1,828
0,6	1,845	1,861	1,878	1,895	1,912	1,929	1,945	1,962	1,979	1,996
0,7	2,014	2,031	2,048	2,065	2,083	2,100	2,118	2,135	2,153	2,171
0,8	2,189	2,207	2,225	2,243	2,261	2,279	2,297	2,315	2,334	2,352
0,9	2,371	2,389	2,408	2,426	2,445	2,464	2,483	2,501	2,520	2,539
1.0	2,558	2,577	2,597	2,616	2,635	2,654	2,674	2,693	2,712	2,732
1,1	2,751	2,771	2,791	2,810	2,830	2,850	2,870	2,890	2,909	2,929

Conform relației (12), concentrația substanței fluorescente este proporțională cu valoarea produsului $IF'F''$. Pentru o soluție cu o anumită concentrație a substanței fluorescente, valoarea produsului $I'F'F''$ este constantă, independentă de variația absorbanței soluției pentru radiațiile excitante și fluorescente, indiferent dacă absorbția este cauzată de substanța care se analizează sau de substanțe impurificatoare, prezente în concentrații variabile, sau de prezența reactivilor introduși conform prescripțiilor metodelor de analiză. Produsul $IF'F''$ are o semnificație aparte, și anume:

Valoarea produsului $IF'F''$ determinată pentru o soluție care absoarbe radiația excitantă și radiația fluorescentă este numeric egală cu intensitatea radiației fluorescente emisă de o soluție ipotetică, a cărei absorbanță pentru radiațiile excitantă și fluorescentă este egală cu zero, cînd concentrația substanței fluorescente este egală în ambele soluții.

În consecință, pentru obținerea unui rezultat corect în analiza fluorimetrică, la examinarea soluției fluorescente, sînt necesare operațiile următoare:

— determinarea intensității radiației fluorescente I;

— determinarea absorbanței E' pentru radiația excitantă;

— determinarea absorbanței E'' pentru radiația fluorescentă.

Din valorile absorbanțelor E' și E'' se obțin valorile factorilor de corecție F' și F'' (prin calcul sau din tabelul 1), apoi se face produsul $KIF'F''$, care este egal cu concentrația substanței analizate (constanta K se determină în prealabil cu o substanță-etalon).

La dispozitivele de măsurare la care radiația excitantă cade pe o suprafață a cuvei sub un unghi de incidență diferit de zero ($\phi \neq 0$), iar intensitatea radiației fluorescente se măsoară în direcție perpendiculară pe aceeași suprafață a cuvei, ca în figura 2, în locul relațiilor (10) — (12) se pot folosi relațiile (13) — (14) deduse printr-un raționament analog celui descris:

$$C = K' F''' \tag{13}$$

$$F''' = \frac{2{,}303(E'' + E'/\cos\phi)}{1 - 10^{-(E''+E'/\cos\phi)L}} \equiv$$

$$\equiv \frac{2{,}303[(2 - \lg T'') + (2 - \lg T')/\cos\phi]}{1 - (0{,}01\,T'')^{L} \cdot (0{,}01\,T')^{L/\cos\phi}} \tag{14}$$

2. Verificarea experimentală a rezultatelor teoretice

Aparatura folosită

— Absorbanțele s-au măsurat cu un spectrofotometru VSU-2P Karl Zeiss-Jena.

— Intensitățile radiației fluorescente s-au măsurat cu un aparat Specol Karl Zeiss-Jena, prevăzut cu dispozitivul *FK*, din care s-au înlăturat cele două oglinzi, care au rolul de a reflecta radiațiile excitante și fluorescente către cuva cu soluția de analizat; ca sursă de radiații excitante la 366 nm s-a folosit lampa cu vapori de mercur, iar la 496 nm o lampă cu incandescență.

Modul de lucru și rezultatele obținute

A. La o serie de soluții de chinină cu concentrația de 20 mg/l în acid sulfuric 0,1 N și conținuturi variabile

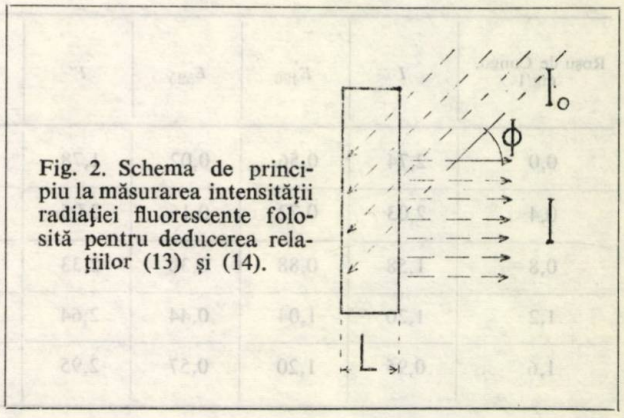


Fig. 2. Schema de principiu la măsurarea intensității radiației fluorescente folosită pentru deducerea relațiilor (13) și (14).

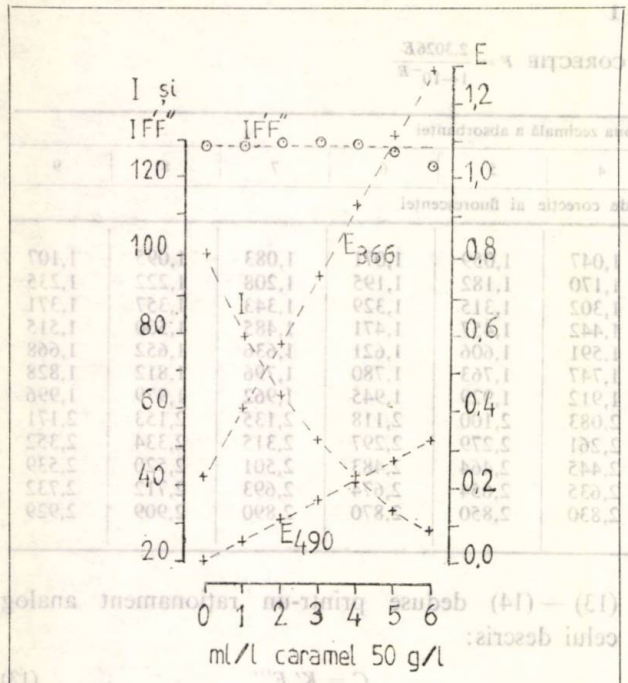


Fig. 3. Constanţa valorilor produsului $IF'F''$ cînd intensitatea radiaţiei fluorescente măsurate I este perturbată prin mărirea absorbanţelor E_{366} şi E_{395}; soluţii cu conţinut constant de chinină, 20 mg/l, şi cu conţinuturi variabile de caramel.

de caramel (cuprinse între 0 şi 6 ml/l soluţie 50 g/l) — introdus cu rol de substanţă perturbatoare, prin mărirea absorbanţelor — s-au măsurat;

— intensităţile radiaţiilor fluorescente I folosind radiaţia excitantă la 366 nm; rezultatele s-au exprimat în unităţi convenţionale, % din fluorescenţa soluţiei lipsită de caramel;

— absorbanţele soluţiilor pentru radiaţia excitantă E' la 366 nm şi pentru radiaţia fluorescentă E'' la 490 nm.

Rezultatele obţinute, prezentate în figura 3, arată că, deşi toate soluţiile au acelaşi conţinut de chinină, intensităţile radiaţiei fluorescente (I) nu sînt egale, ci se micşorează considerabil cînd absorbanţele (E' şi E'') se măresc. Mărirea absorbanţelor de la 0,22 şi 0,00, măsurate la soluţia lipsită de caramel, pînă la 0,92 şi 0,21, măsurate la soluţia conţinînd 4 ml/l caramel (deci în domeniul absorbanţelor, folosit frecvent în analizele spectrofotometrice) are ca rezultat scăderea intensităţii radiaţiei fluorescente de la 100 pînă la 42,4 unităţi convenţionale. În aceste condiţii nu mai poate fi vorba despre o proporţionalitate directă între concentraţia chininei şi intensitatea radiaţiei fluorescente şi, deci, relaţia (8) a devenit inaplicabilă, deoarece folosirea ei ar duce la calcularea unui rezultat eronat cu —57,6%.

Tot în figura 3 sînt prezentate valorile $IF'F''$, adică valorile produsului dintre intensitatea luminoasă fluorescentă şi cei doi factori de corecţie dependenţi de absorbanţele E' şi E'', conform relaţiilor (11) şi (11'). Se constată că, pentru toate soluţiile examinate, valorile produsului $IF'F''$ rămîn practic constante, cu abateri rezonabile cuprinse între +2,0 şi —1,4%, în condiţiile în care intensitatea radiaţiei fluorescente se micşorează de la 100 pînă la 34 unităţi convenţionale (la soluţia cu 5 ml/l caramel), micşorare cauzată de creşterea absorbanţelor de la 0,22 şi 0,0 pînă la 1,11 şi 0,27, ceea ce reprezintă o confirmare a corectitudinii relaţiilor (10; 11 şi 12), adică valoarea produsului $IF'F''$ este direct proporţională cu concentraţia substanţei fluorescente şi este independentă de variaţia absorbanţei soluţiilor analizate.

Creşterea absorbanţei E' pînă la 1,28 duce la o abatere a valorii produsului $IF'F''$ cu —4,4%; această abatere este atribuită erorilor ce însoţesc măsurătorile fluorimetrice în soluţii cu absorbanţe mai mari de 1,0.

B. La o serie de soluţii de fluoresceină 2,5 mg/l în hidroxid de sodiu 0,04 N şi conţinuturi variabile de roşu de Congo — introdus cu rol de substanţă perturbatoare prin mărirea absorbanţelor soluţiilor — s-au măsurat:

— intensităţile radiaţiei fluorescente I folosind radiaţia excitantă la 496 nm; rezultatele s-au exprimat în unităţi convenţionale, luînd ca unitate intensitatea radiaţiei fluorescente a etalonului solid din dotarea aparatului;

— absorbanţele E' la 496 nm şi E'' la 525 nm.

Rezultatele măsurătorilor, prezentate în tabelul 2, s-au folosit pentru calcularea concentraţiei fluo-

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR LA DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE FLUORESCEINĂ FOLOSIND RELAŢIILE (8) şi (10) — (12)

Roşu de Congo, mg/l	I	E'_{496}	E''_{525}	F'	F''	Rezultate calculate cu relaţiile: (8)		(10) — (12)	
						mg/l	eroare, %	mg/l	eroare, %
0,0	2,74	0,56	0,02	1,78	1,02	2,50	—	2,50	—
0,4	2,03	0,72	0,16	2,05	1,20	1,85	—26,0	2,52	+1,0
0,8	1,58	0,88	0,30	2,33	1,39	1,44	—42,4	2,58	+3,2
1,2	1,20	1,04	0,44	2,64	1,59	1,10	—56,0	2,54	+1,6
1,6	0,95	1,20	0,57	2,95	1,80	0,87	—65,2	2,54	+1,6

resceinei prin procedeul obişnuit pe baza relaţiei (8) şi prin procedeul nou propus pe baza relaţiilor (10) — (12).

Creşterea conţinutului de substanţă perturbatoare de la 0,0 la 1,2 mg/l se manifestă prin mărirea absorbanţelor de la 0,56 şi 0,02 pînă la 1,04 şi 0,44, ceea ce are ca efect scăderea intensităţii radiaţiei fluorescente de la 2,74 pînă la 1,20, iar rezultatul analizei calculat cu relaţia (8) este de numai 1,10 mg/l, deci un rezultat eronat cu —56% faţă de conţinutul real de fluoresceină, de 2,5 mg/l.

Rezultatele acestei experienţe infirmă valabilitatea relaţiei de proporţionalitate directă dintre intensitatea radiaţiei fluorescente măsurată şi concentraţia substanţei analizate şi, prin urmare, folosind relaţia (8) se obţin rezultate eronate.

Prin aplicarea noului procedeu de calcul bazat pe proporţionalitatea dintre valoarea produsului $IF'F''$ şi concentraţia substanţei fluorescente, precizia rezultatelor a crescut considerabil, deoarece erorile au scăzut în limite rezonabile, cuprinse între + 3,2 şi —1,0%.

C. S-au trasat curbe de etalonare pentru următoarele substanţe: chinină, fluoresceină, acid malic (după reacţia cu orcină), malvină (după oxidarea cu azotit de sodiu) şi glicerină (după reacţia cu antronă) în condiţii în care absorbanţele soluţiilor pentru radiaţiile excitante şi fluorescente au avut valori cuprinse între 0,00 şi 1,00.

La reprezentarea grafică — concentraţii în funcţie de valorile intensităţii radiaţiei fluorescente —, punctele rezultate se situează pe linii curbe cu curbura dependentă de mărimea absorbanţelor soluţiilor examinate, din care cauză aceste grafice nu sînt utilizabile pentru scopuri analitice; deci, relaţia (8) este inaplicabilă.

La reprezentarea grafică — concentraţii în funcţie de valorile produsului $IF'F''$ — punctele rezultate se situează foarte aproape de linii drepte ce trec prin originea axelor de coordonate, iar înclinarea dreptelor [corespunzătoare constantelor K din relaţia (12)] are valori constante în domeniul de concentraţii examinat.

3. Concluzii

1. Rezultatele analizelor fluorimetrice sînt puternic afectate de absorbţia radiaţiilor excitante şi fluorescente în soluţia analizată; se poate admite o proporţionalitate directă între concentraţia substanţei şi intensitatea radiaţiei fluorescente doar la soluţiile a căror absorbanţă pentru radiaţiile excitante şi fluorescente este apropiată de zero, deci numai în cazul soluţiilor pure şi foarte diluate.

2. La soluţiile a căror absorbanţă pentru radiaţiile excitantă şi fluorescentă are valori cuprinse între 0,01 şi 1,00, nu există o proporţionalitate directă între concentraţia substanţei analizate şi intensitatea radiaţiei fluorescente; la analizarea acestor soluţii este necesar să se coreleze concentraţia substanţei fluorescente cu intensitatea radiaţiei fluorescente, cu absorbanţa soluţiei pentru radiaţia excitantă şi cu absorbanţa soluţiei pentru radiaţia fluorescentă, ceea ce se exprimă detaliat cu relaţia (10) şi simplificat cu relaţia (12).

3. Conform noului procedeu de calcul cu relaţia (12), concentraţia substanţei fluorescente este proporţională cu valoarea produsului $IF'F''$, adică produsul dintre intensitatea radiaţiei fluorescente I şi doi factori de corecţie F' şi F'' dependenţi de absorbanţa radiaţiei excitante şi fluorescente E' şi E'' în soluţia analizată conform relaţiilor (11) şi (11').

4. Pentru o soluţie cu o anumită concentraţie de substanţă fluorescentă, valoarea produsului $IF'F''$ este constantă, independentă de variaţia absorbanţelor E' sau E'', indiferent dacă absorbţia radiaţiilor excitantă şi fluorescentă este cauzată de substanţa care se analizează, sau de substanţe impurificatoare prezente în concentraţii variabile.

Bibliografie

1. KRONIG, R. Précis de physique générale, III, Optique, Ed. Dunod, Paris, 1960, p. 33.
2. KONSTANTINOVOI — ŞLEZINGER, M. A., Liumineşcentnîi analiz. Gosudarstvennoe — IZA — Fiziko-matematiceskoi literaturî Moscva, 1961, p. 81—84.
3. KORTUM, G. Kolorimetrie, Photometrie und Spectrometrie, Springer Verlag, Berlin — Götingen, 1962, p. 327—328.
4. VIEROSANU, I. Metode optice de analiză — C.D.I.P.C. — Bucureşti, 1964, p. 583
5. BRUHAT, G. Cours de physique générale, Optique, Ed. VI, Ed. Masson Paris, 1965, p. 839—841.
6. BOJEVOLNOV, E. A. Liumineşcentnii analiz neorganiceskih veştcestv I. Z. A. Himiia. Moscva, 1966, p. 23.
7. KEKEDY, L. Analiza fizico-chimică. Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1969, p. 266.
8. TUDOR, D., MOLDOVEANU, S. şi STERESCU, M. Metode fizice de analiză în chimia analitică. *I*, C.D.I.C.P., Bucureşti, 1970, p. 92.
9. LIALIKOV, I. S. Fiziko-himiceskie metodî analiza I.Z.A., Himiia, Moscva, 1974, p. 138.
10. SAVICI, I. L. Aparate de analize fizico-chimice. Ed. tehnică, Bucureşti, 1980, p. 92—95.
11. FURNICĂ, M. Curs de analize fizico-chimice, p. *I*. Ed. Inst. politehnic, Iaşi, 1976, p. 209—216.
12. SAUCIUC, J. Brevet, R.S.R. nr. 76974, 1979.
13. SAUCIUC, J. Analiza fluorimetrică a soluţiilor cu absorbanţă ridicată. Al II-lea Congres de chimie, Bucureşti, 1981, rezumate, vol. II, p.613.,

Intrat în redacţie: 10. XI. 1981

NICOLAE PALIBRODA
ADRIAN PAMULA
ILEANA CHIRTOC
LUMINIȚA STOICA
CRISTINA BÂZU
ERNA CALMAN
JUSTIN HERȘCOVICI
MARIA OPREA

Determinări de structură la componenții conținuți în subprodusele obținute la producerea izoprenului prin metoda Prins

C.Z. 547.315.2:541.6

Lucrarea cuprinde date privind determinări de structură la componenții conținuți în subprodusele obținute la producerea izoprenului prin metoda Prins. Studiile analitice s-au efectuat pe mostre selectate din instalația industrială de izopren, care au fost supuse în laborator unei operații de separare prin distilare pe coloane eficace, obținîndu-se fracțiuni îmbogățite în componenții principali. Pentru identificarea componenților s-au utilizat ca tehnici analitice cromatografia de gaze, spectrometria de masă și RMN.

Structure determination date for the compounds of the by-products resulting from the isoprene manufacturing by the Prins method are presented. The analytic studies were performed on samples selected from the isoprene industrial plant and they were subjected to separation by distillation in efficient columns so that fractions enriched in main components were obtained. Gas chromatography, mass spectrometry and RMN techniques were used to identify the components.

Работа содержит данные, касающиеся определений структуры компонентов содержащихся в побочных продуктах, образующихся при получении изопрена методом Принса. Аналитические исследования проводили на выбранных образцах с промышленной установки изопрена, которые проходили в лаборатории операцию веделения путём перегонки на эффективных колонках с получением обогащённых основными компонентами фракций. Для идентификации компонентов применяли в качестве аналитической техники газовую хроматографию, масс-спектрометрию и ЯМР.

Procedeul de obținere a izoprenului în două trepte, din izobutilenă și formaldehidă, comportă obținerea în prima treaptă, în afara produsului principal 4,4′-dimetildioxan-1,3, și a unor produse secundare, în cantități mari, a căror valorificare poate condiționa economicitatea procesului.

Compoziția produselor secundare este deosebit de complexă, ceea ce îngreunează foarte mult studiul și utilizarea lor.

Se impunea cunoașterea principalilor componenți care formau produsele secundare, în vederea alegerii căilor de valorificare atît a produsului complex (așa cum ieșea din fluxul instalației industriale), cît și a fracțiunilor de produse obținute după aplicarea unei tehnologii de separare prin distilare.

Literatura de specialitate indica prezența în produsele secundare a circa 60 de componenți, de tipul metilbutandiol, alcooli dioxanici, eteri, esteri, formali.

Studiile analitice au pornit de la mostre selectate din instalația industrială de izopren de la Combinatul petrochimic-Borzești. Probele respective au fost supuse în laborator unei operații de separare prin rectificare pe o coloană cu talere cu clopoței, tip Brunn, cu o eficacitate echivalentă cu 37 TT, la o presiune de circa 14 mm Hg și o rație de reflux egală cu 10.

Scopul acestor distilări a fost obținerea unor fracțiuni îmbogățite în componenții principali, în vederea identificării lor.

Fracțiuni de la distilare, culese la temperatură constantă sau pe intervale mici de temperatură, au permis obținerea de produse îmbogățite în componenții principali, care au fost analizate cromatografic.

Multitudinea componenților existenți, tensiunile de vapori foarte apropiate ale multora dintre ei, ca și lipsa unei coloane de superfracționare, au dus la imposibilitatea identificării componenților majoritari din produsele secundare apelînd numai la tehnica de lucru gazcromatografică și la spectrometria IR.

Analiza gazcromatografică a acestor componenți, efectuată pe o fază staționară nepolară (metilsilicon, E 301), a pus în evidență existența unor componenți grei, prezenți în diferite proporții în fracțiunile de la distilare. La analiza lor prin metode pur cromatografice s-au întîmpinat dificultăți datorită lipsei unor etaloane adecvate, apărînd necesitatea diversificării metodelor de investigație.

Dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, fiz. ADRIAN PAMULA, fiz. ILEANA CHIRTOC, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară — Cluj-Napoca.
Ing. LUMINIȚA STOICA, chim. CRISTINA BÂZU, ing. ERNA CALMAN, chim. MARIA OPREA, ICECHIM — București.

Datele din literatură [1—5] conţin indicaţii privind formarea unui număr mare de componenţi oxigenaţi, fie cu schelet dioxanic, fie cu diferite structuri alifatice, în care atomii de oxigen intervin în legături hidroxilice sau eterice. Gradul de complexitate a componenţilor semnalaţi creşte pînă la 10 atomi de carbon şi 4 atomi de oxigen. Ca metode utilizate, sînt amintite metode spectroscopice combinate (spectrometrie de masă, absorbţie IR, spectroscopie RMN) [1—3] aplicate la fracţiuni obţinute prin gazcromatografie preparativă [1—2], spectrometrie de masă [4], reacţii chimice de identificare şi sinteza componenţilor corespunzători [3].

Pentru identificarea componenţilor, s-au utilizat în acest studiu următoarele metode:

— separarea gazcromatografică a componenţilor, cu înregistrarea spectrelor de masă ale componenţilor pe vîrfurile din cromatogramă. S-a utilizat în acest scop un cromatograf Perkin-Elmer 990 cuplat la un spectrometru de masă Varian MAT 311;

— sililarea componenţilor care au prezentat reactivitate în acest sens (alcooli, dioli) şi înregistrarea spectrelor de masă ale produselor de reacţie, de asemenea în cuplaj GC-SM;

— determinarea compoziţiei elementare a ionilor-cheie, din spectrul de masă, prin determinări de masă exactă (spectrometrie de masă de înaltă rezoluţie);

— confirmarea structurii prin RMN, în cazurile în care fracţiunile de la distilare au fost suficient îmbogăţite în componentul principal.

Dificultatea problemei, lăsînd la o parte complexitatea amestecurilor, s-a datorat următorilor factori:

— majoritatea componenţilor mai grei studiaţi, cu excepţia componenţilor nr. 10-*c* şi nr. 11, prezintă ioni moleculari cu intensitate foarte redusă, practic neobservabili. Din acest motiv a fost greu de stabilit unde este capătul superior al spectrului de masă, spectru care mai era perturbat de ionii reziduali din fondul aparatului;

— lipsa spectrelor de referinţă în cataloage de spectre de masă, în cazul multora dintre componenţii din categoria studiată;

— lipsa indicilor de reţinere gazcromatografică pentru componenţii consideraţi.

Un ajutor în elucidarea structurii componenţilor l-a constituit posibilitatea de obţinere a trimetilsilil—derivaţilor de la moleculele care au grupe hidroxil în componenţa lor, întrucît greutatea moleculară poate fi mai uşor recunoscută pe baza unui

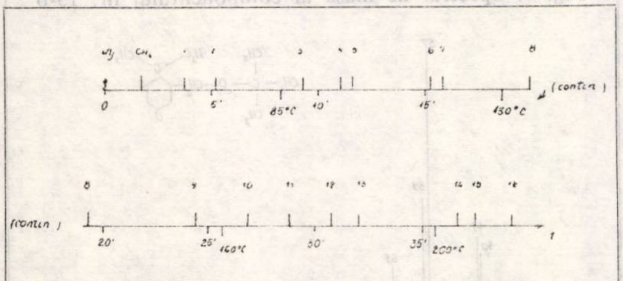


Fig. 1. Eluţia componenţilor pe coloana E 301, în regim de programare de temperatură.

Coloana; lungime 4 m; diametrul interior 2 mm; faza staţionară. E 301 eluent; argon 1,4 atm t(CH_3) = 1'33''. Program de temperatură: 60°C 1'; 4°C/1' pînă la 250°C.

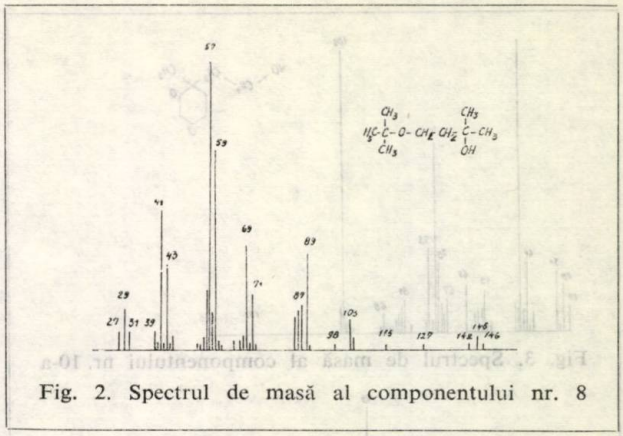


Fig. 2. Spectrul de masă al componentului nr. 8

ion-fragment al derivaţilor M-15, aproape întotdeauna prezent. Corelarea spectrelor de masă al componentului nederivatizat şi al trimetilsilileterului corespunzător a permis, de asemenea, obţinerea de informaţii utile pentru determinarea structurii moleculare.

Condiţiile optime de separare gazcromatografică utilizînd coloana cu fază staţionară nepolară sînt specificate în figura 1, care redă ordinea de eluţie a componenţilor. Cu toate că forma vîrfurilor nu a indicat suprapunerea unor componenţi insuficient separa i, asemenea suprapuneri au devenit evidente în spectrele de masă înregistrate în cazul diferitelor fracţiuni de distilare, pe vîrful nr. 10 şi 13 din cromatogramă. Derivatizarea probelor, precum şi separarea gazcromatografică a aceloraşi probe, pe o coloană cu fază staţionară polară (Carbowax 20 M la 200°C), au pus în evidenţă faptul că în vîrful nr. 10 se suprapun 3 componenţi, iar în vîrful nr. 13 se suprapun 2 componenţi, notaţi în continuare cu 10-*a*, *b* şi *c*, respectiv 13-*a* şi *b*.

Identitatea componenţilor din partea iniţială a cromatogramei (tabelul 1) a putut fi stabilită direct din spectrele de masă înregistrate, prin comparaţie cu spectre de masă de referinţă (Eight Peak Index of Mass Spectra, Aldermaston, 1974).

Tabelul 1

IDENTITATEA COMPONENŢILOR UŞORI DIN CROMATOGRAMĂ

Component nr.	Identitate
1	*terţ*-butanol
2	3-metil-1-buten-3-ol
3	metilentetrahidropiran
4	metildihidropiran
5	1,3-dimetildioxan
6	3-metil-1,3-butandiol
7	4-metil-4-hidroxitetrahidropiran

Pentru componenţii grei se propun următoarele structuri:

Componentul nr. 8 are structura din figura 2, fiind un eter al *terţ*-butanolului cu 3-metil-1,3-butandiol. Spectrul de masă din figura 2 se corelează bine cu spectrul de masă al trimetilsililderivatului. Sînt evidenţi ionii 145, respectiv 217, care reprezintă scindarea unei grupări metil din moleculă. Frag-

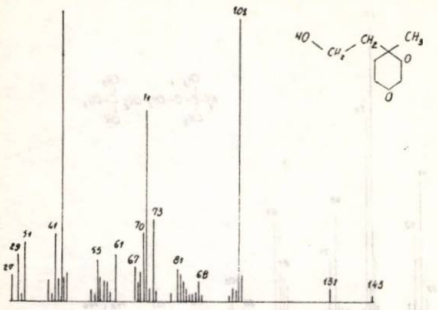


Fig. 3. Spectrul de masă al componentului nr. 10-a

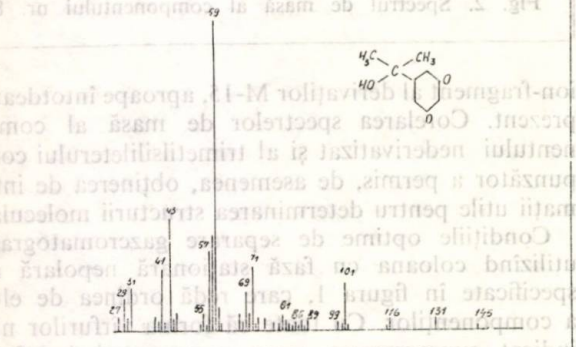


Fig. 4. Spectrul de masă al componentului nr. 10-b

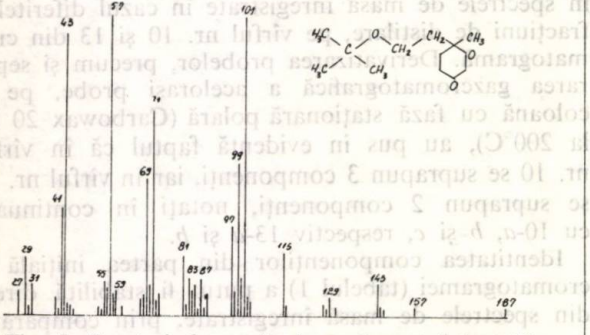


Fig. 5. Spectrul de masă al componentului nr. 13-a

mentele intense de la masa 57 sugerează gruparea *terț*-butil, în timp ce ionul 131 din spectrul de masă al componentului sililat este vîrf de bază datorat fragmentării carbonului terțiar în poziție beta față de heteroatom. Structura a fost confirmată prin RMN.

Componentul nr. 10-a are structura prezentată în figura 3 și reprezintă 4-metil-4-hidroxietil-1,3-dioxan. Ionul 101 este caracteristic pentru dioxanul disubstituit cu o grupare metil; fragmentul important cu masa 71 se obține prin scindarea de formaldehidă din fragmentul 101, în timp ce ionul 43 se obține din metilul din poziția 4, împreună cu carbonul din 4 și oxigenul din 3, acest fragment fiind caracteristic pentru eterii ciclici substituiți în poziția alfa față de oxigen. La capătul superior al spectrului sînt vizibile fragmentele M-1 și M-15. Structura a fost confirmată prin RMN.

Componentul nr. 10-b are probabil structura din figura 4. Fragmentul intens cu masa 59 reprezintă C_3H_7O și cea mai probabilă structură este cea de alcool terțiar. Fragmentele 131 și 145 indică, ca și în cazul componentului 10-*a*, greutatea moleculară M = 146, iar complementul ionului 59, cu masa 87, indică ionul de dioxanil. Spectrul de masă al componentului sililat indică și el greutatea moleculară M = 218 (deci 218 − 72 = 144 pentru componentul nesililat), iar fragmentul 131, cu un atom de siliciu, este, de asemenea, complementul lui 87, indicînd o monosubstituție a inelului de dioxan. Împotriva structurii presupuse pledează eluția cromatografică pe Carbovax 20 M, mai tîrziu decît a componentului 10-*a*.

Componentul 10-c a fost identificat pe baza spectrului de masă, fiind găsit printre spectrele de referință. El corespunde structurii 1,3,9-trioxaspiro-5,5-undecan, cu o greutate moleculară M = 158 și ion molecular vizibil.

Componentul nr. 11 are de asemenea ion molecular vizibil, *M* = 158, această greutate moleculară împreună cu fragmentele indicînd componentul 10-metil-1,3,7-trioxaperhidronaftalină, semnalat și în literatură [3].

Componentul nr. 12 are vîrful de bază 45 (indicînd structura de eter alifatic), un fragment intens la masa 103, iar ionii cei mai grei din spectru, la masele 175 și 189, indică greutatea moleculară M = 190. Fragmentele conduc la structura de formal metilic al alcoolului dioxanic 10-*b*.

Componentul nr. 13-a are spectrul de masă reprezentat în figura 5. Fragmentul 187 indică greutatea moleculară 202. Fragmentele 43, 71 și 101 sînt comune cu spectrul componentului nr. 10-*a* (dioxan disubstituit, una din substituții fiind metil), iar ionul 57 intens indică prezența unei grupări *terț*-butil. Masele fragmentelor, determinările de masă exactă, care nu au pus în evidență mai mult de 3 atomi de oxigen

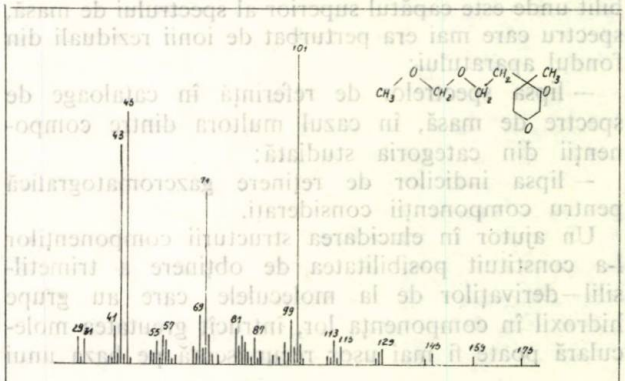


Fig. 6. Spectrul de masă al componentului nr. 13-b

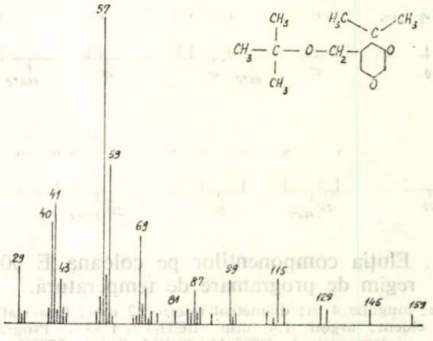


Fig. 7. Spectrul de masă al componentului nr. 15.

în nici un ion—fragment, precum și greutatea moleculară, indică o structură de eter dioxanic, și anume, un eter al *terț*-butanolului cu 4-metil-4-hidroxietil-1,3-dioxan. Poziția în cromatograma pe Carbovax 20 M sprijină de asemenea, această structură.

Componentul nr. 13-b este un formal metilic al 4-metil-4-hidroxietil-1,3-dioxanului, cu greutatea moleculară M = 190. Spectrul de masă din figura 6 conține principalele fragmente ale componentului 10-*a*, la care se adaugă ionul 45, cu oxigen, caracteristic eterilor alifatici. Intensitatea foarte redusă a ionilor mai grei decît ionul 101 susține de asemenea structura prezentată în figură. Structura a fost confirmată prin RMN.

Componentul nr. 14 nu se sililează, deci nu este alcool, are fragmente intense la masele 43, 71 și 101 indicînd un inel dioxanic disubstituit, una din substituții fiind o grupare metil, iar ionii de la masele 173 și 187 indică greutatea moleculară M = 188, la fel ca și ionul 158, care reprezintă pierderea unei grupări CH_2O dintr-un inel dioxanic. Lipsa altor ioni care să dovedească existența unui substituent alifatic, precum și diferența de masă de 87 unități de la 101 pînă la greutatea moleculară, indică structura de 4-metil-4-(5-dioxanil-3-il)-1,3-dioxan. Eluția cromatografică susține de asemenea această structură.

Componentul nr. 15 are spectrul de masă reprezentat în figura 7. Nu conține grupări hidroxil în moleculă, întrucît nu poate fi sililat. Vîrful de bază din spectru, m/e 57, indică prezența unei grupări C_4H_9, iar ionul 115 împreună cu lipsa ionului 101, indică un inel dioxanic cu două substituții metil și încă o a treia substituție. La amplificare mare cel mai greu ion observabil în spectru este ionul 187, ceea ce sugerează greutatea moleculară M = 202. Structura cea mai probabilă a acestui component este: 4,4-dimetil-5(*terț*-butoximetil)-1,3-dioxan. Temperatura de fierbere a acestui component (225°C) este însă anormal de coborîtă față de moleculele vecine din cromatogramă.

Componentul nr. 16 are un spectru de masă aproape identic cu spectrul de masă al componentului nr. 13-*b*. Se presupune, din acest motiv, existența unui omolog superior al formalului 13-*b*, care să nu aibă substituenți suplimentari pe inelul dioxanic (ionul 101) și care are aceeași terminație a catenei (ionul 45). Din acest motiv, pare plauzibil ca structura acestui component să conțină o grupare $O—CH_2$, suplimentară, în catenă. Datele obținute nu sînt însă suficiente pentru atribuirea unei structuri sigure.

Bibliografie

1. BELAFINE, R, K., IGEWSKI, S., A Magyar Asvanyolaj es Földgazkiserleti Intezet Közlemenyei, 12, 1971, p. 29;
2. Idem, 13, 1972 p. 19;
3. HELLIN, M., DAVIDSON, M., LUMBROSO, D., COUSSEMANT, F. Bull. Soc. Chim., 1964, nr. 146, p. 800; Nr. 147, p. 804; Nr. 232, p. 1320 și Nr. 233 p. 1325;
4. ALEXANDROV, A. N., SKOP, S. L., KRAVȚOVA, E. P., J. Prikl. Khim., 45, nr. 6, 1972, p. 1406;
5. *** Tabele cu proprietăți fizice ale compușilor întîlniți în tehnologia izoprenului. TNIITE, Neftehim, Moscova, 1974.

Intrat în redacție: 15. X. 1981

brevet

PROCEDEU DE SINTEZĂ A POLIMERILOR ȘI COPOLIMERILOR PE BAZĂ DE BUTADIENĂ ȘI STIREN, PRIN MECANISM ANIONIC

BREVET R.S.R. NR. 76069

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a polimerilor și copolimerilor prin mecanism anionic, în soluție.

Conform invenției, pentru preluarea uniformă a căldurii de reacție pe întreaga durată a procedeului de polimerizare și pentru menținerea temperaturii între limitele de 57 și 63°C, monomerul este alimentat continuu cu un debit corespunzător unei cantități de 3,2 g butadienă sau 5,8 g stiren, pentru fiecare kilocalorie dezvoltată în reacția exotermă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— posibilitatea de a utiliza în mod rațional suprafața de transfer a reactoarelor de polimerizare;

— mărirea productivității reactoarelor de polimerizare prin posibilitatea creșterii concentrației de polimer pînă la limitele admise de construcția mecanică a sectorului respectiv;

— menținerea unei calități corespunzătoare a polimerilor sau copolimerilor rezultați, prin evitarea supraîncălzirii masei de reacție și deci a reacțiilor secundare.

Dosar nr.: 99507 Int. Cl[3]: CO8 F 2/26

Data înregistrării: 12.12.1979 Titular: Combinatul petrochimic — Brazi, Ploiești.

Data publicării: 30.03.1981

VASILE ILIE
RADU BULĂCEANU
RADU BORDEIANU

Aspecte ale caracterizării bloccopolimerilor butadienstirenici utilizînd tehnica cromatografiei de lichide prin penetrație

C.Z. 543.544 : 678.762.2—134.622

Se propune o metodă rapidă de determinare a distribuției maselor moleculare pentru bloccopolimerii butadienstirenici prin tehnica cromatografiei de lichide prin penetrație utilizînd umpluturi de tip Lichrospher (Merck). Rezultatele sînt comparate cu datele obținute prin difuziunea luminii și osmometrie. Metoda permite de asemenea determinarea compoziției chimice a acestor bloccopolimeri.

A rapid method of molecular mass distribu- determination for the butadiene-styrene block copolymers by gel permeation chromatography using Lichrospher (Merck) type parking is presented. The results are compared with the data obtained by light scattering and osmometry. The method also allows to determine the chemical composition of thes copolymers.

Предлагается ускоренный метод определения распределения молекулярных масс в бутадиенстирольных блоксополимерах с помощью гельпроникающей хроматографии в жидкой фазе на насадках типа Lichrospher (Merck). Полученные результаты сопоставляются с данными, полученными рассеянием света и осмометрией. Метод позволяет также определить химический состав блоксополимеров.

Polimerii și copolimerii sintetizați prin mecanism anionic cu catalizatori pe bază de litiu au căpătat în ultimul deceniu o importanță practică deosebită. Dintre principalii reprezentanți ai acestei clase de polimeri se menționează: dibloccopolimerii butadienstirenici vulcanizabili (pentru articole extrase, injectate sau calandrate), bloccopolimerii elastomeri termoplastici cu structură liniară sau stelată (cauciucuri care nu necesită vulcanizare) și copolimeri statistici butadienstirenici (elastomeri de uz general).

Acești dibloccopolimeri dar mai ales bloccopolimerii elastomeri termoplastici se disting prin proprietăți fizice remarcabile, neîntîlnite la alte clase de elastomeri.

Totuși sinteza bloccopolimerilor prin mecanism anionic, care se bazează pe o succesiune de reacții ale polimerilor vii, cu conservarea centrului catalitic pune din punct de vedere tehnologic probleme mai complicate decît în cazul altor polimeri. Printre dificultăți se menționează condițiile deosebite de puritate impuse monomerilor și solvenților, numărul mai mare de faze de sinteză, iar în cazul bloccopolimerilor stelați, preciziei ridicate cu care este necesară dozarea agentului de cuplare [1].

Din punctul de vedere al caracterizării bloccopolimerilor butadienstirenici trebuie subliniat faptul că determinarea practică a distribuțiilor maselor moleculare este în acest caz mai importantă decît pentru alți compuși macromoleculari, deoarece pe această cale pot fi obținute informații superioare privind unii parametri importanți ai reacțiilor de sinteză, cum ar fi:

— dozajul de catalizator;
— puritatea mediului de reacție;
— raportul între monomeri;
— dozajul de agent de cuplare etc.

Pe de altă parte determinarea maselor moleculare medii *numerice* și *gravimetrice* care reprezintă distribuția numărului de molecule în tot domeniul speciilor de greutăți moleculare, respectiv distribuția în greutate a polimerului în acest domeniu, constituie parametrii deosebit de importanți utilizați în general pentru interpretarea unor proprietăți fizice și fizico-mecanice ale polimerilor.

În momentul de față se consideră că singura metodă care permite relevarea particularităților fine ale distribuției masei moleculare o constituie cromatografia de lichide prin penetrație.

Pentru prima dată cromatografia de lichide prin penetrație a fost aplicată în studiul sintezei bloccopolimerilor prin mecanism anionic de către Fetters [2—3], Morton [4] și Ambler [5], această metodă fiind acum utilizată aproape în exclusivitate pentru caracterizarea polimerilor și copolimerilor sintetizați prin acest mecanism.

Cromatografia prin penetrație este o formă a cromatografiei de lichide care se bazează pe proprietatea unică a unor geluri de a separa substanțele în primul rînd pe baza mărimii lor moleculare. Deși

Dr. chim. VASILE ILIE, dr. ing. RADU BULĂCEANU, ing. RADU BORDEIANU. ICECHIM — București.

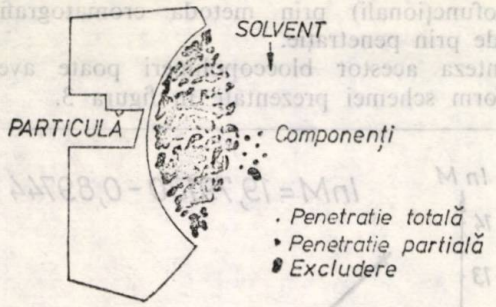


Fig. 1. Mecanismul de separare în cromatografia prin penetrație, penetrația diferențială a moleculelor în particula umpluturii cromatografice.

în procesul de separare, în funcție de natura gelului utilizat pot interveni și alte efecte fizice mult mai complexe, se consideră că printr-o alegere judicioasă a sistemului cromatografic ele pot fi în general minimalizate.

Dintre cele patru tehnici ale cromatografiei de lichide, cromatografia prin penetrație a apărut ultima, dar este unanim acceptat că această variantă este cea mai ușor de înțeles și de aplicat.

Într-adevăr mecanismul separării diferiților componenți în cromatografia prin penetrație este extrem de simplu.

În figura 1 se prezintă în secțiune o particulă de gel cu pori de diferite mărimi. Moleculele componenților sînt reprezentate sub forma unei benzi relativ înguste în curentul fazei mobile.

Din figura 1 se poate observa că moleculele mari nu pot pătrunde în porii particulei, ele se vor deplasa odată cu faza mobilă și vor fi puse în evidență sub forma primului pic cromatografic.

Moleculele de dimensiuni mici pot pătrunde total în masa particulei, deplasarea lor în lungul coloanei se realizează foarte încet, ele vor fi eluate cel mai greu și vor fi reprezentate de ultimul pic din cromatogramă.

Componenții cu o mărime intermediară pot pătrunde prin anumiți pori dar nu în toată masa particulei, ei se vor deplasa cu viteze intermediare în lungul coloanei și vor fi eluați în ordinea descrescătoare a mărimii lor moleculare.

Separarea componenților în cromatografia prin penetrație se face, deci, strict pe baza mărimii moleculare.

În momentul de față sînt accesibile comercial umpluturi cromatografice care permit separarea în funcție de mărime a unei game foarte largi de compuși cu greutăți moleculare de la cîteva mii pînă la zeci de milioane.

Pentru diferitele umpluturi utilizate în cromatografia prin penetrație se trasează curbe de calibrare.

O curbă de calibrare pentru o fază staționară dată este un grafic care reprezintă volumul de reținere (timpul de reținere) al componentului funcție de greutatea lui moleculară. În figura 2 se arată o astfel de reprezentare.

Această figură ne indică existența unei limite de excluziune (punctul A), care în acest caz corespunde unei greutăți moleculare de 10^5, moleculele mai mari decît A fiind total excluse din toți porii gelului, ele eluînd împreună ca un singur pic cu volumul de reținere V_0.

Se înțelege că în acest caz V_0 reprezintă volumul interparticulei, adică volumul de solvent (fază mobilă) care se află în afara particulelor umpluturii coloanei.

În figura 2 se mai poate observa o limită de penetrație totală (punctul B) care corespunde unei mase moleculare egale cu 1000. Prin urmare, toți componenții cu dimensiuni mai mici decît B vor pătrunde în porii particulei și vor elua ca un singur pic F la volumul de reținere V_t.

Volumul V_t reprezintă volumul total de solvent din coloană, iar diferența $V_i = (V_t - V_0)$ indică volumul de solvent conținut în interiorul particulelor umpluturii (volumul intraparticule).

Compușii cu mase moleculare cuprinse între A și B pătrund în anumiți pori în funcție de mărimea moleculelor și vor elua în ordinea descrescătoare a acesteia.

Regiunea intermediară AB (A V_R B) poartă numele de domeniul de fracționare al gelului.

Compușii D și E pot fi separați dacă mărimea moleculelor este diferită și se află în domeniul de fracționare al umpluturii.

Diferitele firme dau în general curbe de calibrare aproximative pentru umpluturile livrate, dar date exacte se obțin prin etalonare cu polimeri-standard.

Trasarea curbelor de calibrare este deosebit de importantă în cromatografia de lichide prin penetrație, dependența $\ln M$ (M = greutatea moleculară) de V_e (volumul de eluție) sau t_R (timp de reținere) trebuind să fie liniară pe tot domeniul de greutăți moleculare ale polimerului studiat.

Se înțelege că o astfel de reprezentare necesită etaloane de polimer monodispers.

O așa numită curbă de calibrare universală se poate obține dacă se ține seama de faptul că sepa-

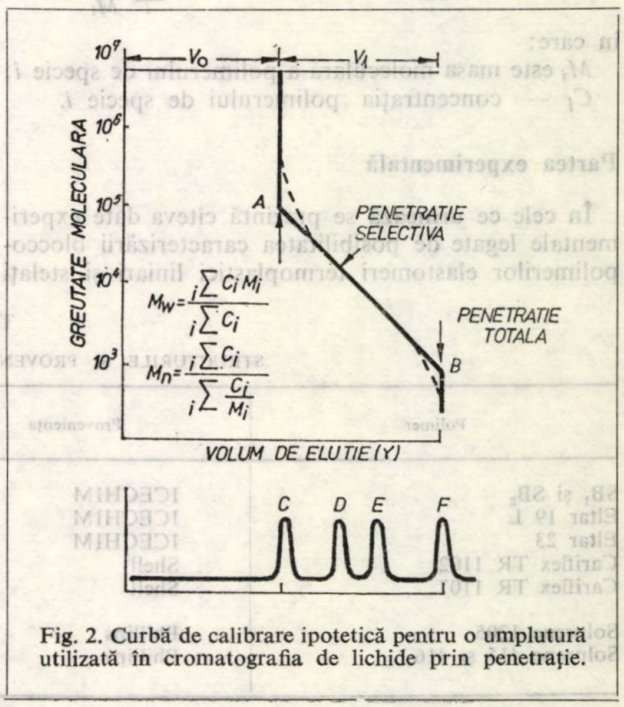


Fig. 2. Curbă de calibrare ipotetică pentru o umplutură utilizată în cromatografia de lichide prin penetrație.

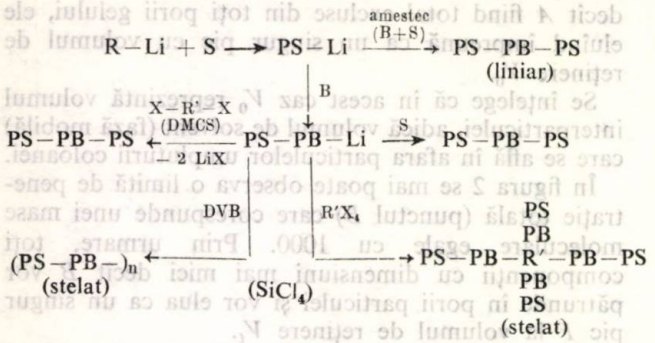


Fig. 3:

R este butil; S — stiren; B — butadienă; DMCS — dimetildiclorsilan; DVB — divinilbenzen.

rarea este în funcție de volumul hidrodinamic al polimerului în solventul folosit cu fază mobilă. Cum produsul $[\eta]\ M$ (în care $[\eta]$ este viscozitatea intrinsecă a polimerului) este proporțional cu volumul hidrodinamic, atunci o astfel de curbă se va obține dintr-o reprezentare $\ln[\eta]\ M = \ln \varnothing$ în funcție de V_e sau t_R. Relația între $[\eta]$ și M este dată de o ecuație generală de forma:

$$[\eta] = K\ M^{\alpha}$$

unde K și α sînt constante pentru un polimer într-un solvent și la o temperatură dată.

Ținînd seama de cele expuse determinarea masei moleculare medie gravimetrică M_w și medie numerică M_n precum și a gradului de dispersie $D = M_w/M_n$ se poate efectua într-un mod simplu avînd în vedere definiția acestor mărimi și ținînd seama că răspunsul detectorului h_i este proporțional cu concentrația C_i.

$$M_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} \quad \text{și} \quad M_n = \frac{\sum_i C_i M}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}}$$

în care:

M_i este masa moleculară a polimerului de specie i;

C_i — concentrația polimerului de specie i.

Partea experimentală

În cele ce urmează se prezintă cîteva date experimentale legate de posibilitatea caracterizării bloccopolimerilor elastomeri termoplastici liniari și stelați (sintetizați prin mecanism anionic cu catalizatori monofuncționali) prin metoda cromatografiei de lichide prin penetrație.

Sinteza acestor bloccopolimeri poate avea loc conform schemei prezentate în figura 3.

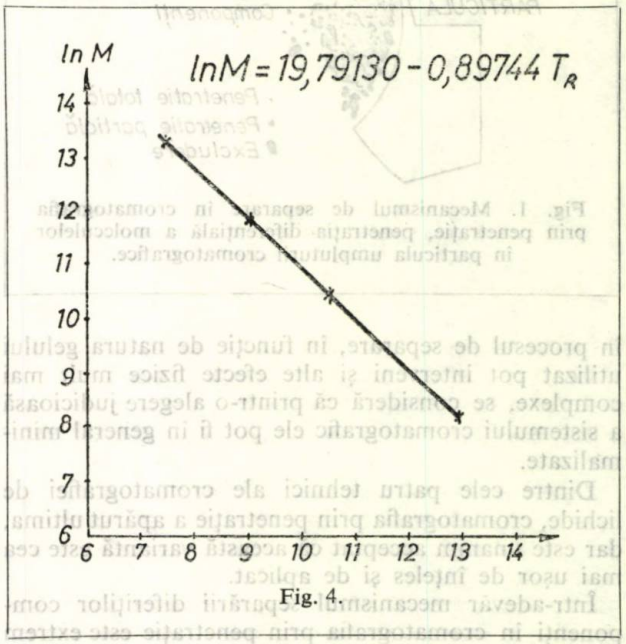


Fig. 4.

După cum se poate observa din această figură urmînd diferitele variante de sinteză se pot obține dibloccopolimeri, tribloccopolimeri liniari sau bloccopolimeri stelați.

Au fost caracterizați atît bloccopolimerii din import, cît și bloccopolimerii sintetizați în ICECHIM.

Structurile și proveniența acestora sînt date în tabelul 1.

Aparatura

Datele cromatografice au fost obținute cu un cromatograf de lichide Hewlett-Packard model 1084B.

Detecția componenților s-a făcut cu un detector spectrofotometric cu lungime de undă fixă la $\lambda = 254$ nm.

Temperatura în termostat a fost de 30°C.

Pentru compararea datelor obținute utilizînd metoda cromatografiei de lichide prin penetrație, masele moleculare medii numerice au mai fost determinate în toluen folosind un osmometru cu membrană tip Stabin-Shell Hallikainen, iar masele moleculare medii gravimetrice au fost determinate prin difuzia luminii cu un fotogoniodifuziometru Sofica, în ciclohexan

Tabelul 1

STRUCTURILE ȘI PROVENIENȚA UNOR BLOCCOPOLIMERI

Polimer	Proveniența	Structura
SB_1 și SB_2	ICECHIM	dibloccopolimeri (S—B)
Eltar 19 L	ICECHIM	tribloccopolimer liniar (S—B—S)
Eltar 23	ICECHIM	bloccopolimer stelat $(S—B—)_4$
Cariflex TR 1102	Shell	tribloccopolimer liniar (S—B—S)
Cariflex TR 1107	Shell	tribloccopolimer liniar cu blocul central poliizoprenic (S—I—S)
Solprene 1205	Phillips	dibloccopolimer (S—B)
Solprene 415 și 416	Phillips	bloccopolimeri stelați $(S—B—)_4$

Tabelul 2

CARACTERISTICILE UNOR UMPLUTURI DE TIP LICHROSPHER (MERCK)

Denumirea	Diametrul mediu al particulei, μm	Material de bază	Suprafața specifică, m^2/g	Volum pori, ml/g	Limită de excluziune
Lichrospher SI 100	10	silicagel	250	1,2	$5-8\cdot10^4$
Lichrospher SI 500	10	silicagel	50	0,8	$3-6\cdot10^5$
Lichrospher SI 1000	10	silicagel	20	0,8	$0,5-1,5\cdot10^6$
Lichrospher SI 4000	10	silicagel	6	0,8	$2,5-8\cdot10^6$

Tabelul 3

Sistem nr.	Coloane în serie cu Lichrospher SI *R*	T_R polistiren (min.), fază mobilă THF, debit 0,5 ml/min			
		$\overline{M}_w = 470\,000$	$\overline{M}_w = 110\,000$	$\overline{M}_w = 35\,000$	$\overline{M}_w = 3\,500$
I	4000:1000:500:100	16,62	18,58	20,30	24,28
II	1000:500:500:100	14,24	15,94	17,86	23,72
III	500:500:100:100	13,48	15,10	17,26	23,74
IV	500:500:100	10,28	11,76	13,58	17,96
V	500:500	7,51	8,99	10,53	12,97

Compozițiile chimice ale polimerilor studiați au fost determinate cromatografic comparativ cu datele obținute prin spectrofotometrie în infraroșu (spectrofotometrul UR-20 la $\lambda = 1503\ cm^{-1}$) și prin măsurarea indicilor de refracție ai unor pelicule depuse din acești polimeri; viscozitatea intrinsecă a copolimerilor a fost măsurată în tetrahidrofuran Lichrosolv (Merck) cu un viscozimetru Ubbelohde la 30°C.

Coloana cromatografică

A fost confecționată din oțel inoxidabil având lungimea de 25 cm și diametrul interior de 4,6 mm. Coloanele au fost umplute în laborator prin procedeul umplerii în suspensie cu faze staționare de tip Lichrospher (Merck). Ca mediu de suspensie s-a folosit un amestec de tricloretilenă (Merck) — alcool etilic absolut (Reactivul) 1:1 (v./v.), iar ca solvent de umplere *n*-heptanul.

În tabelul 2 sînt prezentate cîteva din caracteristicile umpluturilor cromatografice utilizate în acest studiu.

Faza mobilă

Ca fază mobilă s-a folosit tetrahidrofuran de puritate Lichroslov (Merck) S-a lucrat în sistem izocratic la un debit de 0,5 ml/min. Etaloanele au fost de polistiren cu mase moleculare de 470 000; 110 000; 35 000; 3 500 (Waters-Associates).

S-au preparat soluții de aceste etaloane în tetrahidrofuran Lichroslov (Merck) la o concentrație de 0,3 g %.

Bloccopolimerii studiați au fost dizolvați de asemenea în tetrahidrofuran în concentrații cuprinse între 0,6—0,7 g %.

Cantitatea de probă introdusă a fost de 20 μl.

Rezultate și discuții

Pentru caracterizarea bloccopolimerilor butadien-stirenici prin metoda cromatografiei de lichide prin penetrație s-au utilizat mai multe sisteme de coloane conținînd umpluturi pe bază de silicagel de tip Lichrospher (Merck).

Sistemele folosite și datele de reținere pe etaloane de polistiren cu mase moleculare cuprinse între 470 000 și 3 500 folosind ca fază mobilă tetrahidrofuran (THF) Lichrosolv (Merck) la un debit de 0,5 ml/min sînt prezentate în tabelul 3.

Examinarea sistemelor I—II ne arată că coloanele cu Lichrospher SI 4 000 și 1 000 avînd limite de excluziune prea mari nu asigură o fracționare corespunzătoare a polistirenului în domeniul de mase moleculare studiat. De asemenea utilizarea coloanei cu Lichrospher SI 100 (sistemele I—IV) nu favorizează fracționarea datorită limitei de excluziune prea mici. Astfel reprezentările $\ln M - T_R$ în sistemele I—IV nu sînt liniare, punctul corespunzător polistirenului de masă 3500 fiind deviat, avînd timpi de reținere mai mari.

Cele mai bune rezultate au fost obținute în sistemul V în care se utilizează două coloane în serie fiecare cu o lungime $L = 25$ cm, diametrul interior de 4,6 mm umplute cu Lichrospher SI-500 cu diametrul mediu al particulelor de 10 μm.

Rezultatele bune obținute cu acest sistem de coloane se pot explica ținînd seama de caracteristicile acestor faze staționare, masele moleculare ale etaloanelor de polistiren fiind cuprinse în domeniul de fracționare al umpluturii.

Reprezentările $\ln M - T_R$ (curba de calibrare directă) și $\ln [\eta]M\ (\ln \varnothing) - T_R$ (curba de calibrare universală) sînt liniare pe întreg domeniul de mase moleculare studiat (470 000—3 500).

Ecuațiile acestor drepte sînt:

$\ln M = 19{,}79130 - 0{,}89744\ T_R$ (curba de calibrare directă), respectiv:

$\ln \varnothing = 24{,}58435 - 1{,}50678\ T_R$ (curba de calibrare universală).

Dependența $[\eta] - M$ pic din curba de calibrare universală s-a calculat utilizînd ecuația lui Ambler [6].

$$[\eta]\ THF\ 30\ C = 1{,}76\ 10^{-4}\ M^{0{,}679}$$

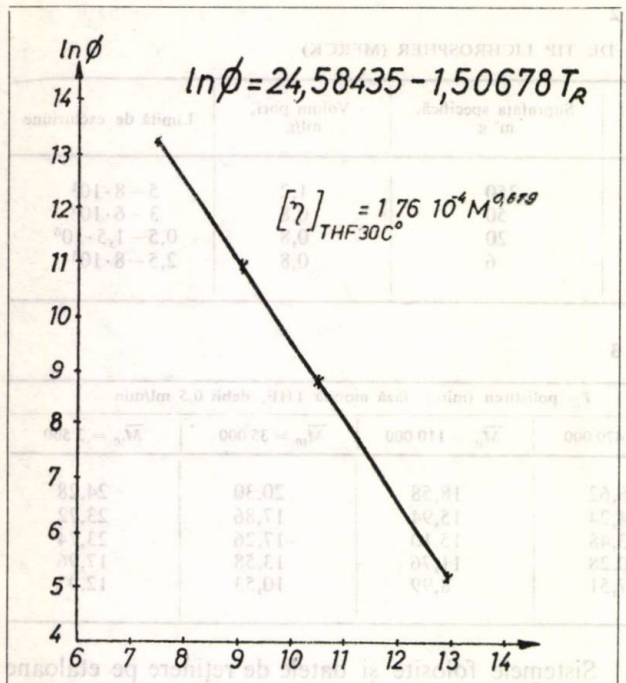


Fig. 5.

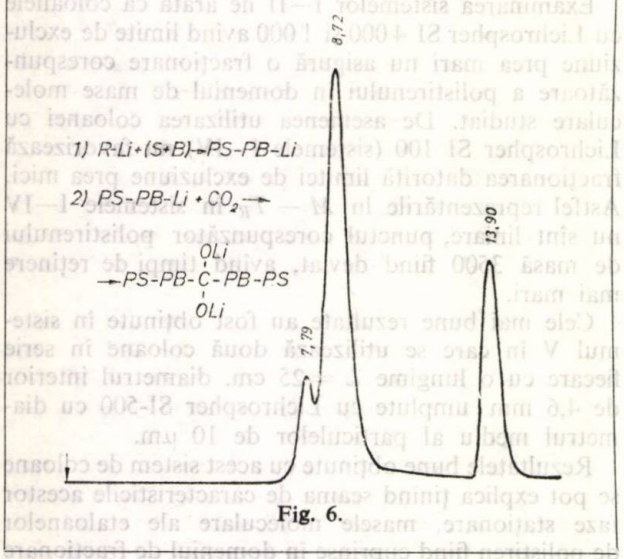


Fig. 6.

Curbele de calibrare directă şi universală sînt arătate în figurile 4 şi 5.

În tabelul 4 sînt date valorile maselor moleculare medii numerice (M_n) şi gravimetrice (M_w), precum şi ale gradului de dispersie D obţinute prin metoda cromatografiei de lichide prin penetraţie (CP) comparativ cu valorile M_n şi M_w obţinute prin osmometrie şi respectiv metoda difuziunii luminii.

După cum se poate observa din tabelul 4 valorile maselor moleculare medii numerice, gravimetrice şi ale gradului de dispersie obţinute prin cele trei metode sînt comparabile abaterile nedepăşind ±5%.

Valorile mai mari obţinute prin metoda osmometrică pentru masele moleculare medii numerice se pot explica prin posibilitatea difuziunii moleculare mai mici prin membrană.

De asemenea valorile în general mai mari obţinute pentru masele moleculare medii gravimetrice prin metoda cromatografiei de lichide prin penetraţie se explică prin efectul de lărgire a zonei caracteristic procesului de separare cromatografic.

În figurile 6—10 sînt prezentate cîteva cromatograme reprezentative pentru bloccopolimerii studiaţi.

Cromatogramele au fost obţinute în următoarele condiţii de lucru:

Cromatograf de lichide Hewlett-Packard model 1084 B.

Coloană cromatografică: 2×25 cm $d_i = 4{,}6$ mm cu Lichrospher SI-500 $d_p = 10$ μm. Detector spectrofotometric la $\lambda = 254$ nm.

Faza mobilă la un debit de 0,5 ml/min.

Temperatura coloanei 30°C.

Probele dizolvate în tetrahidrofuran 0,6—0,7%.

Cantitatea de probă introdusă 20 μl.

În figura 6 se reprezintă cromatograma dibloccopolimerului SB_1 tip (S—B) obţinut prin polimerizarea unui amestec de butadienă şi stiren în prezenţa butillitiului drept catalizator. Dibloccopolimerul corespunde picului cu timpul de reţinere de 8,72 min şi se poate remarca faptul că în lipsa picului cu $T_R =$ = 7,79 min, acesta se poate considera practic monodispers.

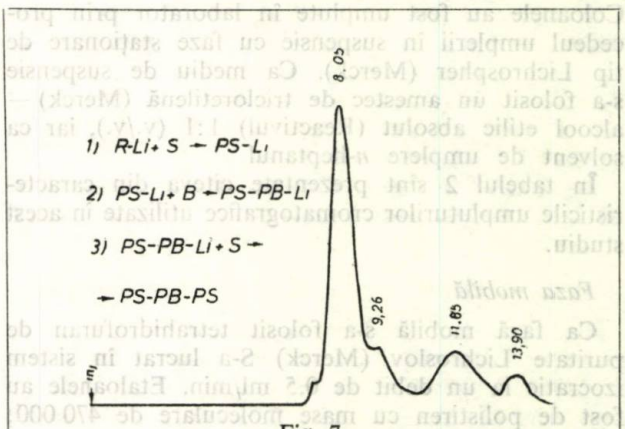


Fig. 7.

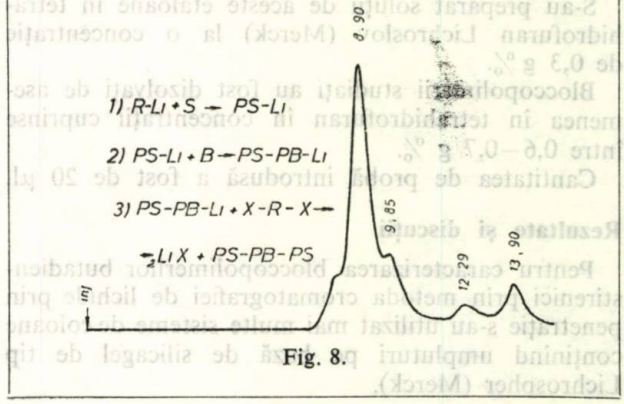


Fig. 8.

Tabelul 4

Polimer	$M_n \times 10^2$		$M_w \times 10^3$		D	
	CP	osmometrie	CP	difuziunea luminii	CP	difuziune / osmometrie
Cariflex TR 1107	150,8	153,4	375,5	368,3	2,49	2,40
Cariflex TR 1102	71,5	75,0	158,0	159,2	2,21	2,12
Solprene 415	95,5	100,0	184,7	187,0	1,93	1,87
Solprene 416	137,8	140,0	227,3	—	1,17	—
Solprene 1205	49,9	53,0	82,3	—	1,65	—
Eltar 19 L	115,8	118,0	248,1	249,0	2,14	2,11
Eltar 23	226,5	230,0	464,6	447,0	2,05	1,94
SB 1	55,8	—	114,5	—	2,05	—
SB 2	136,8	140,0	276,8	269,3	2,02	1,92

Componentul cu timpul de reținere ($T_R = 7{,}79$) apare în urma unor reacții secundare de cuplare nedorite ce pot avea loc în prezența bioxidului de carbon din aer. Astfel polistirilpolibutadienillitiu poate cupla cu formarea unui copolimer pentabloc după schema arătată în cromatogramă.

Fenomenul a fost semnalat pentru prima dată de Fetters și colab. [6—7] care au utilizat un sistem de cinci coloane cu styragel, analiza avînd loc într-un timp de 45 min.

De remarcat că pentru o rezoluție asemănătoare analiza durează în condițiile noastre de lucru 15 min.

În cazul probelor de tribloccopolimeri (fig. 7—9) este de remarcat prezența unor anumite cantități de dibloccopolimer nereacționat cu $T_R = 9{,}26$ (fig. 7); $T_R = 9{,}85$ (fig. 8); $T_R = 8{,}80$ (fig. 9) și respectiv $T_R = 9{,}90$ (fig. 10), pentru bloccopolimerul stelat.

Polistirilul nereacționat apare sub forma unui pic distinct cu timpi de reținere de 11,85; 12,29; 11,80 și 12,20 min (fig. 7—10).

Picul cu timpul de reținere de $T_R = 13{,}90$ corespunde antioxidantului.

Examinarea cromatogramelor din figurile 6—10 arată pe de altă parte posibilitatea determinării cu precizie a acestor impurități, precum și a conținutului exact de stiren în bloccopolimer. Aceste determinări sînt extrem de importante deoarece s-a arătat că prezența acestor impurități de dibloccopolimeri în tribloccopolimeri, sau pentabloc în dibloc, sau în tribloccopolimeri ca și prezența unei anumite cantități de homopolimer afectează morfologia și proprietățile mecanice ale acestora [7].

În tabelul 5 sînt prezentate datele pentru conținutul de stiren în bloccopolimeri, obținute prin metoda cromatografiei de lichide prin penetrație (CP), comparativ cu datele obținute din măsurători de indice de refracție (n_D) și spectrofotometrie în infraroșu (IR).

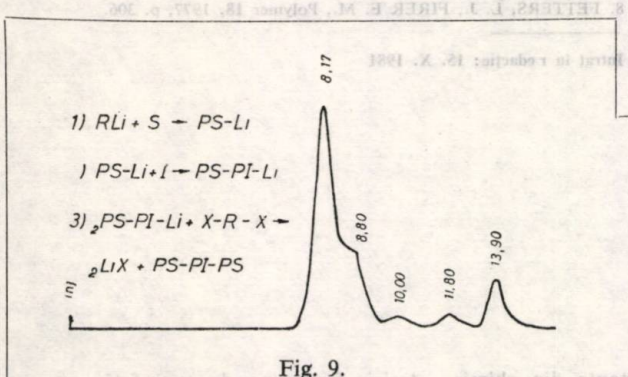


Fig. 9.

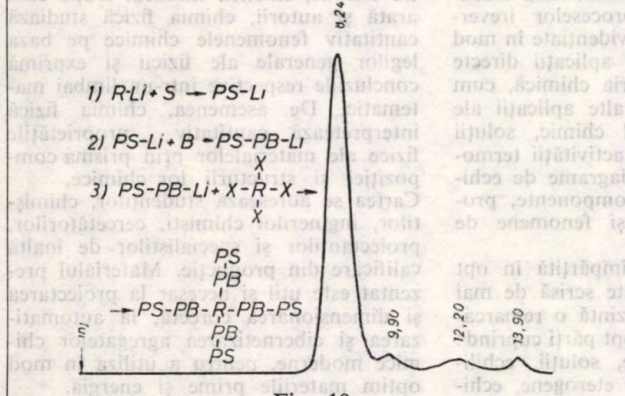


Fig. 10.

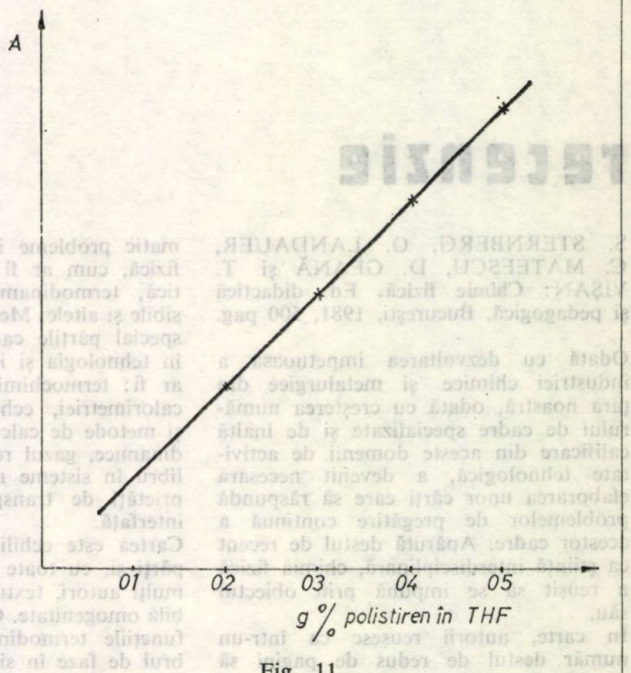


Fig. 11.

Tabelul 5

Polimer	g%		
	CP	n_D	IR
Cariflex TR 1107	11,2	11,0	11,4
Cariflex TR 1102	25,5	25,2	25,7
Solprene 415	43,2	42,5	44,1
Solprene 416	31,0	29,7	32,8
Solprene 1205	27,7	28,6	28,2
Eltar 19 L	31,0	31,4	37,0
Eltar 23	21,0	22,0	24,0
SB 1	39,9	40,1	40,3
SB 2	53,1	52,3	53,0

După cum se poate observa din tabelul 5 rezultatele obținute prin cele trei metode sînt comparabile, erorile nedepășind $\pm 5\%$.

Valorile mai mari obținute prin metoda spectrofotometriei în infraroșu pentru Eltar 19 L și Eltar 23 se datorează polistirilului nereacționat, care a fost determinat de altfel separat prin metoda cromatografică.

Rezultatele cromatografice pentru conținutul de stiren în bloccopolimeri au fost obținute prin metoda absolută. Pentru trasarea curbei de etalonare s-a folosit polistiren dizolvat în tetrahidrofuran Lichrosolv (Merck) în concentrații de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g %. Răspunsul detectorului în întreg domeniul de concentrații este liniar. Curba de etalonare este arătată în figura 11.

S-a urmărit repetabilitatea determinărilor valorilor timpilor de reținere și a ariilor picurilor cromatografice pentru o probă de polistiren de 0,3% injectată de 20 de ori. Rezultatele sînt foarte reproductibile deviația relativă standard nedepășind $\pm 0,7\%$ pentru timpi de reținere și respectiv $\pm 0,8\%$ pentru aria picurilor.

În concluzie se propune o nouă metodă pentru caracterizarea bloccopolimerilor butadienstirenici folosind tehnica cromatografiei de lichide prin penetrație. Metoda propusă utilizează coloane cu umpluturi pe bază de silicagel tip Lichrospher (Merck) preparate în laborator prin procedeul umplerii în suspensie.

S-au folosit două coloane legate în serie, fiecare de lungime $L = 25$ cm, diametrul interior $d_i = 4,4$ mm, umplute cu Lichrospher SI-500, cu diametrul mediu al particulelor $d_P = 10$ μm. Numărul de talere teoretice N și înălțimea echivalentă a unui taler teoretic H calculate pentru monoclorbenzen au valorile $N = 2445$ și $H = 0,20$ mm.

Utilizînd ca fază mobilă tetrahidrofuran la un debit de 0,5 ml/min analiza durează 15 min.

Față de coloanele tradiționale folosite pentru astfel de analize livrate de firma Waters [8] care recomandă utilizarea unui sistem de cinci coloane legate în serie cu o lungime $L = 1,20$ m umplute cu μ Styragel (umpluturi pe bază de polistiren) sistemul de coloane propus de către autori prezintă pe de o parte avantajul unei rezistențe mecanice mult superioare, iar pe de altă parte la o rezoluție asemănătoare durata unei analize este de trei ori mai mică.

Bibliografie

1. CEAUȘESCU, E., BITTMAN S., FLORESCU, I., FIEROIU, V., LEBĂDĂ, P., TUDORACHE, N. și BORDEIANU, R. Comunicare prezentată la al 12-lea Congres latino-american de chimie, Quito, Ecuador, septembrie 1976.
2. FETTERS, L. J. J. Elastoplastics 4, 1972, p. 34.
3. FETTERS, L. J., "Block and Graft Copolimerization", vol. I, R. J. Ceresa. Ed. John Wiley, N.Y. 1973, p.99.
4. MORTON, M. Polymer **10**, nr. 2, 1969. p. 512 și în "Block Copolymers", L. A. Aggarwal, Ed., Plenum Press, 1970.
5. MATE, R. D. și AMBLER, M. R., Separation Sci. **6**, 1971, p. 139.
6. AMBLER, M. R., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. **11**, 1973, p. 191.
7. FETTERS, L. J., MEYER B. H., INTYRE D. Mc., J. Appl. Polym. Sci. **16**, 1972, p. 2079.
8. FETTERS, L. J., FIRER E. M., Polymer **18**, 1977, p. 306.

Intrat în redacție: 15. X. 1981

recenzie

S. STERNBERG, O. LANDAUER, C. MATEESCU, D. GEANĂ și T. VIȘAN: **Chimie fizică.** Ed. didactică și pedagogică, București, 1981, 500 pag.

Odată cu dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice și metalurgice din țara noastră, odată cu creșterea numărului de cadre specializate și de înaltă calificare din aceste domenii de activitate tehnologică, a devenit necesară elaborarea unor cărți care să răspundă problemelor de pregătire continuă a acestor cadre. Apărută destul de recent ca știință interdisciplinară, chimia fizică a reușit să se impună prin obiectul său.

În carte, autorii reușesc ca într-un număr destul de redus de pagini să prezinte în mod sintetic un număr mare de probleme. Sînt tratate în mod sistematic probleme importante din chimia fizică, cum ar fi termodinamica statistică, termodinamica proceselor ireversibile și altele. Merită evidențiate în mod special părțile care au aplicații directe în tehnologia și ingineria chimică, cum ar fi: termochimia și alte aplicații ale calorimetriei, echilibrul chimic, soluții și metode de calcul al activității termodinamice, gazul real, diagrame de echilibru în sisteme multicomponente, proprietăți de transport și fenomene de interfață.

Cartea este echilibrat împărțită în opt părți și, cu toate că este scrisă de mai mulți autori, textul prezintă o remarcabilă omogenitate. Cele opt părți cuprind: funcțiile termodinamice, soluții, echilibrul de faze în sisteme eterogene, echilibrul chimic, termodinamica statistică, proprietățile cinetico-moleculare ale materiei, fenomene de suprafață, procese ireversibile, cinetica chimică. După cum arată și autorii, chimia fizică studiază cantitativ fenomenele chimice pe baza legilor generale ale fizicii și exprimă concluziile respective într-un limbaj matematic. De asemenea, chimia fizică interpretează cantitativ proprietățile fizice ale materialelor prin prisma compoziției și structurii lor chimice.

Cartea se adresează studenților, chimiștilor, inginerilor chimiști, cercetătorilor, proiectanților și specialiștilor de înaltă calificare din producție. Materialul prezentat este util și necesar la proiectarea și dimensionarea corectă, la automatizarea și cibernetizarea agregatelor chimice moderne, pentru a utiliza în mod optim materiile prime și energia.

D. I. MARCHIDAN

SOFIA MARCHIDAN
IULIANA VARTIRES
ION TĂNASE
NICOLAE D. TOTIR

Determinarea urmelor de staniu prin voltametrie de stripping anodic

C.Z. 543.257: 546.811

Se descrie o metodă de dozare a ionilor de staniu prin folosirea voltametriei de stripping anodic. Procedeul de lucru prezentat permite determinarea staniului în domeniul 10^{-6} — 10^{-8} M. Eroarea metodei este mai mică de 10% la această concentrație scăzută.

Tin ion analysis by using anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode is described. A procedure for the determination of tin ion concentration ranging from 10^{-6} to 10^{-8} M is given. The error is lower than 10% at this low concentration level.

Описывается анализ ионов олова с помощью вольтаметрии анодного стриппинга с применением ртутного капельного электрода. Дается метод определения концентрации ионов олова в пределах 10^{-6}—10^{-8} М. При таких низких концентрациях погрешность анализа меньше 10%.

Dozarea staniului prin voltametrie de stripping anodic este destul de dificilă, datorită comportării sale electrochimice deosebite. Totuși, literatura de specialitate arată că în cazul în care condițiile experimentale sînt alese cu deosebită grijă, este posibilă dozarea cu o precizie destul de bună și a acestui element prin voltametrie de stripping anodic [1]. Analiza poate fi efectuată prin reducerea ionului de staniu la staniu metalic, fie pe electrod cu picătură suspendată de mercur, fie pe electrod-film de mercur depus pe grafit sau cărbune vitros [2—6].

Determinarea staniului s-a realizat în general în mediu de acid clorhidric [7], concentrația acidului influențînd înălțimea maximului de curent obținut prin stripping anodic. În cazul prezenței plumbului în soluție, dozarea devine dificilă datorită potențialelor de semiundă, $E_{1/2}$, foarte apropiate pentru staniu și plumb, așa după cum se poate observa din tabelul 1.

Tabelul 1

POTENȚIALELE DE SEMIUNDĂ $E_{1/2}$ PENTRU STANIU ȘI PLUMB ÎN DIFERITE ELECTROLIȚI INDIFERENȚI, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT CONTINUU

Electrolit—suport	$E_{1/2}$ (ESC),V	
	Sn	Pb
5 M HCl	−0,650	−0,660
2 M HCl	−0,525	−0,555
1,63 M HBr + 0,38 M H_2SO_4 + + 30% etanol	−0,540	−0,558
1 M HCl + 4 M LiCl	−0,545	−0,555
0,1 M HCl + 0,1 M KCNS	−0,450	−0,450

Dr. chim. IULIANA VARTIRES, chim. ION TĂNASE și dr. chim. NICOLAE D. TOTIR, ICECHIM — București, Centrul de chimie fizică.

Cu toate îmbunătățirile aduse metodei de dozare a staniului prin voltametria de stripping anodic, totuși nu este posibilă obținerea unei sensibilități mai mari de 10^{-7} — 10^{-8} M, iar erorile se situează frecvent în jur de 20—25%.

În ceea ce privește rezolvarea interferențelor, s-au propus diferite metode de separare chimică (precipitare, extracție selectivă, distilare), precum și multiple modalități electrochimice, cum ar fi cele legate de natura electrodului, compoziția electrolitului indiferent sau felul impulsului de curent. Totuși, indiferent de varianta urmată, nu s-a reușit să se obțină o separare a potențialului de dizolvare a staniului față de cel al plumbului mai mare de 20 mV, această diferență fiind insuficientă pentru dozarea directă și selectivă a celor două elemente în mediile de analizat.

Neajunsurile date de aplicarea voltametriei de stripping anodic în curent continuu, cum ar fi degajarea hidrogenului, desprinderea picăturii etc., pot fi îndepărtate fie prin suprapunerea unui curent alternativ peste impulsul triunghiular de curent continuu [8], fie prin utilizarea de electroliți indiferenți, acizi dizolvați în medii neapoase cu mic conținut de apă [9].

Buna selectivitate obținută în cazul folosirii solvenților neapoși se bazează pe modificarea potențialelor de dizolvare a staniului și plumbului, diferențiindu-le cu aproximativ 100 mV, ceea ce conferă posibilitatea dozării directe a staniului în prezența plumbului.

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute privind dozarea staniului în domeniul 10^{-6} — 10^{-8} M, folosindu-se voltametria de stripping anodic atît în curent continuu, cît și în curent alternativ.

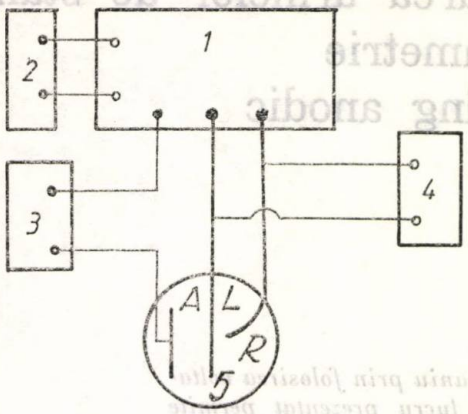


Fig. 1. Schema-bloc a instalației pentru voltametrie de stripping anodic în curent continuu:

1 — potențiostat; *2* — motoraș sau generator de impulsuri; *3* — înregistrator; *4* — milivoltmetru; *5* — celula de lucru; *A* — electrod auxiliar; *L* — electrod de lucru; *R* — electrod de referință.

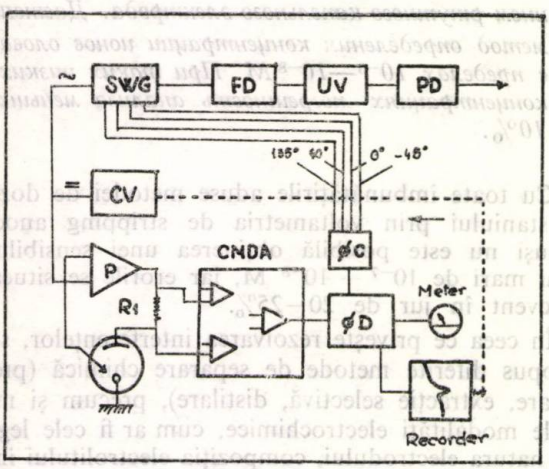


Fig. 2. Schema-bloc a instalației pentru voltametrie de stripping anodic în curent alternativ:

SWG — generator de semnal alternativ; *CV* — tensiune-pilot; *P* — potențiostat; *FD* — divizor de frecvență; *UV* — univibrator; *PD* — etaj de putere; R_1 — rezistență-etalon; *CMDA* — amplificator diferențial pentru măsurarea curentului; ϕ*C* — control de fază; ϕ*D* — detector de fază.

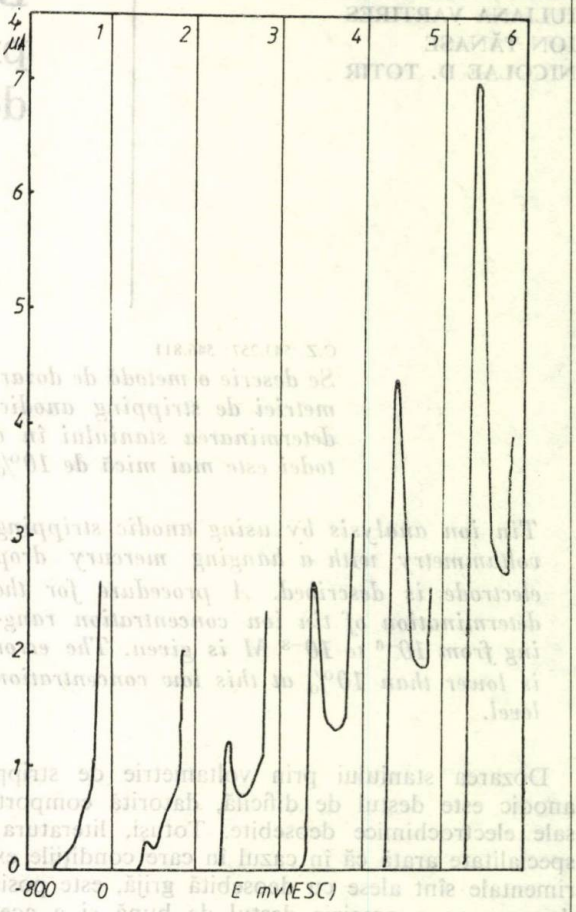


Fig. 3. Voltamogramele staniului (II) obținute prin voltametrie de stripping anodic, în curent continuu, în domeniul de concentrație: 10^{-6}—10^{-6} M Sn;

1—1 M HCl; *2* — $1 \cdot 10^{-6}$ M Sn; *3*—$3 \cdot 10^{-6}$ M Sn; *4* — $5 \cdot 10^{-6}$ M Sn; *5* — $7 \cdot 10^{-6}$ M Sn; *6* — $1 \cdot 10^{-5}$ M Sn; $\tau = 5$ min; $E_d = -800$ mV; viteza de baleiere 100 mV/s.

Partea experimentală

Aparatura. Pentru înregistrarea voltamogramelor de stripping cu variația lineară de potențial s-a folosit aparatura redată schematic în figura 1. Schema-bloc a aparaturii electronice folosite pentru măsurătorile în curent alternativ este redată în figura 2.

Toate aparatele folosite au fost de producție Tacussel. Amănuntele privind celula electrochimică și electrozii folosiți au fost prezentate într-o lucrare anterioară [10].

Substanțele folosite au fost de puritate p.a. sau spectrografică Johnson Mathey.

Ca electrod de lucru s-a folosit un electrod cu picătură de mercur suspendată.

Toate măsurătorile s-au efectuat în condiții riguros controlate de temperatură 25±0,1°C, timp de dezaerare de 30 min, aceeași mărime a picăturii de mercur ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ cm²), timp de echilibrare 30 s, asigurîndu-se în acest fel o bună reproductibilitatea rezultatelor.

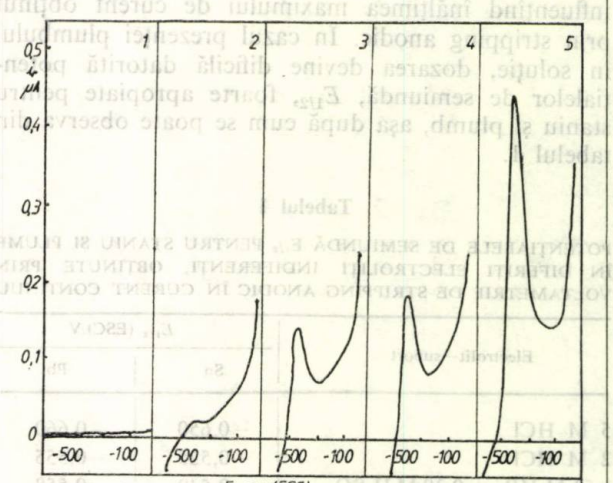


Fig. 4. Voltamogramele staniului obținute prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ, în domeniul de concentrație: $1 \cdot 10^{-7}$—$9 \cdot 10^{-7}$ M Sn:

1—2 M HCl; *2* — $1 \cdot 10^{-7}$ M Sn; *3*— $3 \cdot 10^{-7}$M Sn; *4* — $5 \cdot 10^{-7}$M Sn; *5* — $9 \cdot 10^{-7}$ M Sn; $\tau = 5$ min; $E_d = 700$ mV; viteza de baleiere 50 mV/s; frecvența 35 Hz; amplitudinea 10 mV.

Rezultate și discuții

Atît din datele existente în literatură, cît și din încercările preliminare efectuate a rezultat că, în general, cel mai potrivit electrolit-suport pentru electrodepunerea și dizolvarea anodică a staniului este acidul clorhidric. În aceste condiții se obțin voltamograme clar definite și se poate atinge atît o sensibilitate maximă, cît și o bună reproductibilitate. În ceea ce privește concentrația electrolitului-suport a fost ales domeniul 1,0—3,0 M HCl, rezultatele obținute indicînd inutilitatea folosirii unor soluții mai concentrate.

Rezultatele obținute privind stabilirea potențialului optim de electrodepunere, E_d, sînt redate în tabelul 2.

Așa după cum se poate observa din tabelul 2, diferențele dintre valorile i_p înregistrate sînt nesemnificative. În continuare, toate determinările au fost efectuate la $E_d = -700$ mV (ESC).

Tabelul 2

VALORILE CURENTULUI MAXIM PENTRU DIFERITE POTENȚIALE DE ELECTRODEPUNERE, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT CONTINUU ($C_{Sn^{+2}} = 1.10^{-5}$ M).

E_d, mV (ESC)	i_p, μA
−600	3,4
−700	3,7
−800	4,7

Studiile preliminare au arătat că pentru a se obține o bună reproductibilitate este necesară folosirea unor timpi de depunere cuprinși între 5 și 10 min, în funcție de concentrația staniului din soluția studiată.

Avînd aceste condiții stabilite, s-a trecut la analiza dependenței dintre intensitatea curentului maxim i_p și concentrația staniului din soluție C_{Sn}. Rezultatele obținute pentru domeniul de concentrație 10^{-5}—10^{-6} M Sn sînt redate în figura 3. Valorile curenților maximi corespunzători sînt înscrise în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE CURENTULUI MAXIM PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII ALE STANIULUI, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT CONTINUU

$C_{Sn^{2+}}$, M	i_p, μA	Obs.
1.10^{-6}	0,12	
3.10^{-6}	1,04	
5.10^{-6}	2,48	τ = 5 min
7.10^{-6}	4,24	Sensibilitatea: 10 μA/scală
10.10^{-6}	6,84	

Există o bună proporționalitate între concentrația ionilor de staniu și curentul maxim pentru concentrații mai mari de $1 \cdot 10^{-6}$ M Sn. Metoda nu poate fi aplicată la concentrații mai mici datorită interferenței hidrogenului.

În scopul evitării acestui efect nedorit, s-a lucrat în continuare folosindu-se metoda voltametriei de stripping în curent alternativ. În figura 4 sînt prezentate voltamogramele de stripping în aceste condiții. Rezultatele obținute în domeniul de concentrație 10^{-5}—10^{-7} M Sn sînt prezentate în tabelele 4 și 5. După cum se poate observa din datele prezentate în cele două tabele, efectul nedorit cauzat

Tabelul 4

VALORILE CURENTULUI MAXIM PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII ALE STANIULUI, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT ALTERNATIV.

C_{Sn}, M	i_p, μA	Obs.
1.10^{-5}	7,6	
3.10^{-5}	15,6	τ = 5 min
5.10^{-5}	23,6	Sensibilitatea: 100 μA/scală
9.10^{-5}	50,8	

Tabelul 5

VALORILE CURENTULUI MAXIM PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII ALE STANIULUI, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT ALTERNATIV.

C_{Sn}, M	i_p, μA	Obs.
1.10^{-7}	0,04	
3.10^{-7}	0,28	τ = 5 min
5.10^{-7}	0,37	Sensibilitatea: 2,5 μA/scală
9.10^{-7}	0,89	

de degajarea hidrogenului este total îndepărtat, dozarea staniului decurgînd în condiții optime și pentru concentrații mai mici de $1 \cdot 10^{-6}$ M Sn.

Metoda elaborată permite dozarea staniului, indiferent de valență, în domeniul de concentrație 10^{-6}—10^{-8} M Sn, cu o precizie exprimată printr-un coeficient de variație de 10%.

Bibliografie

1. VYDRA, F., STULIK, K. și JULAKOVA, E., "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horvood Limited, England, John Wiley, 1976.
2. PHILIPS, S. L. și SHAIN, I., Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 262.
3. OLSON, C. și ADAMS, R. N., Analyt. Chim. Acta, **29**, 1963, p. 358.
4. BRAININA, Kh. Z. și KRAPIRKINA, T. A., Zh. Anal. Khim., **22**, 1967, p. 74.
5. KOMATSU MASAHIRO, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1973, p. 1670,
6. NAUMANN, R., Z. Analyt. Chem., **270**, 1974, p. 114.
7. NEEB, R. și KIEHNAST, I., Z. Analyt. Chem., **224**, 1967, p. 276.
8. WAHDAT, F. și NEEB, R., Fresenius Z. anal. Chem., **288**, 1977 ,p. 32.
9. METZGER, L., WILLEMS, G. G. și NEEB, R., Fresenius Z. anal. Chem., **288**, 1977, p. 35.
10. TOTIR, N. și VARTIRES, I., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 23.

Intrat în redacție: 6. IV. 1981

ANGELA LUPU
VASILE ZELINCU

Alcooli acetilenici inhibitori de coroziune în procesul de acidizare a sondelor

C.Z. 620.197.622.24

Studiile realizate au precizat că alcoolul propargilic conferă oțelului o protecție anticorosivă corespunzătoare la temperatura de 125 și 140°C, în mediu de HCl 15%. De asemenea, și derivații acetilenici mono- și dihidroxilici sînt buni inhibitori de coroziune pentru oțeluri în mediu de HCl. Aceasta face ca ei să fie recomandați a fi utilizați în procesele de acidizare a sondelor cu HCl 15%.

The experiments performed showed that the propargyl alcohol provides good anticorrosive protection to steel at 125°C and 140°C in a 15% HCl medium. The mono and dihydroxilic acetylenic derivatives are good steel corrosion inhibitors in HCl medium. They are recommanded to be used in the acidization of wells by the 15% HCl process.

Проведенные работы показали, что пропаргиловый спирт придает стали определенную антикоррозионную защиту при температурах 125 и 140°C в среде HCl 15%. Подобным образом, ацетиленовые моно и дигидроксильные производные являются также хорошими ингибиторами коррозии для стали в среде HCl. На этом основании их можно рекомендовать для применения при кислотной обработке HCl-ой 15% нефтяных скважин.

Sondele pentru extracția țițeiului, forate în roci calcaroase sau dolomitice, dau de obicei producții mari de țiței la început. Cu trecerea timpului, însă, canalele prin care se scurge țițeiul din zăcămînt spre talpa sondei se astupă cu diferite impurități și producția scade uneori pînă la zero.

Una dintre metodele curent utilizate în industria extractivă de petrol și gaze pentru mărirea productivității sondelor este acidizarea.

În privința formațiunilor productive, se menționează ca un obiectiv principal al cercetărilor realizarea unei pătrunderi în strat a soluțiilor acide cît mai îndepărtate de zona perforațiilor, înainte de consumarea lor totală. Reacția acidului trebuie să fie controlată.

În acest scop, s-au încercat diferite tehnologii de acidizare și s-au experimentat diferiți întîrzietori de reacție. Pentru reactivarea acestor sonde, se recomandă injectarea de HCl 15%.

Tratarea sondelor cu acid clorhidric se bazează pe proprietatea acestuia de a intra în combinație cu carbonații de calciu și magneziu; clorura de calciu și clorura de magneziu, care rezultă din reacție, sînt solubile în apă și se pot evacua ușor, ca de altfel și bioxidul de carbon care rezultă din aceeași reacție.

În practică nu se pot prevedea exact adîncimea și penetrația maximă a acidului, întrucît nu se cunoaște numărul de fisuri care întretaie sonda, înclinația lor, și lățimea lor medie. În plus, la presiuni superioare de fisurare a stratului, se pot produce fisuri cu lățimi egale sau mai mari de 2,5 mm. În consecință, raportul suprafață-volum mai mic face ca timpul de epuizare a acidului să fie mai mare decît în fisurile normale, cu permeabilitate redusă. Permeabilitățile mărite rezultînd din deschiderea de fisuri pot permite debite de injecție mari. Aceste debite de injecție mărite, conjugate cu o mărire a raportului suprafață-volum, permit realizarea unor penetrații adînci, înainte de epuizarea acidului.

Injecția de acid clorhidric este însoțită și de următoarele dezavantaje:

a) la temperatura de la talpa sondei, care variază în funcție de factorul geometric (50—250°C), părțile de oțel ale sondei se dizolvă rapid, și după 2—3 tratamente acide sonda poate fi distrusă;

b) din cauza vitezei mari de reacție dintre carbonatul de calciu din zăcămînt și acidul clorhidric, dizolvarea rocii are loc în imediata vecinătate a tălpii sondei, producîndu-se goluri mari însoțite de surpări.

Pentru remedierea tuturor acestor deficiențe se injectează în sondă un fluid pe bază de acid clorhidric, care să nu reacționeze practic de loc cu oțelul și care să reacționeze încetul cu încetul cu carbonatul de calciu, pentru ca pătrunzînd în porii rocii să creeze un număr de canale, sub formă radială, la distanță de zeci de metri de la talpa sondei.

Aplicarea emulgatorilor ca întîrzietori ai reacției dintre acidul clorhidric și carbonatul de calciu,

Ing. ANGELA LUPU, Institutul politehnic — București Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. VASILE ZELINCU, Întreprinderea „Stela" — București.

care sînt totodată şi inhibitori ai coroziunii acidului clorhidric, a permis înlăturarea (în parte sau total) a inconvenientelor menţionate şi a permis, de asemenea, dezvoltarea procedeului de acidizare a sondelor [1—3].

Pentru ca o substanţă să se încadreze în clasa inhibitorilor de coroziune, aplicabili în acest caz, trebuie să îndeplinească o serie de condiţii:

— să fie stabilă la temperatura din zăcămînt;

— să confere acidului clorhidric o capacitate mare de pătrundere, în vederea realizării unui contact intim cu mineralele din zăcămînt;

— să nu-şi piardă proprietăţile în contact cu produşii formaţi;

— să nu favorizeze formarea emulsiilor dintre apă şi ţiţei.

Inhibitorii de coroziune pentru HCl 15% folosit la acidizarea sondelor, eficienţi la temperaturi mai mari de 100°C, sînt relativ puţini. Dintre aceştia, cei mai folosiţi şi recomandaţi sînt alcoolii acetilenici, ca atare sau în amestecuri sinergetice [4—7].

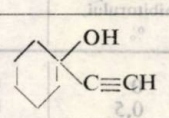
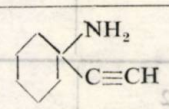
Prezenta lucrare şi-a propus studiul efectului de inhibare a coroziunii oţelului în mediu de HCl 15%, la temperaturile de 125 şi 140°C, ai unor alcooli acetilenici cu structuri diferite, aşa cum reiese şi din tabelul 1.

Partea experimentală

Metoda de studiu aleasă pentru determinarea puterii de inhibitor a unor compuşi acetilenici a fost metoda pierderii în greutate.

Tabelul 1

INHIBITORII ACETILENICI TESTAŢI

Nr. crt.	Denumirea inhibitorului	Formula	Masa moleculară
1	Alcool propargilic	$HC\equiv C-CH_2OH$	56
2	Butin-1-ol-3	$HC\equiv C-\overset{\overset{OH}{\vert}}{C}H-CH_3$	76
3	2 Metilbutin-3-ol-2	$HC\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{C}\overset{\overset{OH}{\diagup}}{}-CH_3$	84
4	Metilpentin-1-ol-3	$H_2C-\overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{C}\overset{\overset{OH}{\diagup}}{}-CH_2-CH_3$	98
5	Butin-2-diol-1,4	$HO-CH_2-C\equiv C-CH_2-OH$	86
6	Hexin-3-diol-2,5	$CH_3-\overset{\overset{OH}{\vert}}{C}H-C\equiv C-\overset{\overset{OH}{\vert}}{C}H-CH_3$	124
7	2,5-Dimetil, hexin-3-diol-2,5	$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{C}\overset{\overset{OH}{\diagup}}{}-C\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{C}\overset{\overset{OH}{\diagup}}{}-CH_3$	152
8	1-Etinil, ciclohexan-ol-1		124
9	1,1-Dietilpropin-2-ol-amină	$HC\equiv C-\overset{\overset{C_2H_5}{\vert}}{\underset{\underset{C_2H_5}{\vert}}{C}}-NH_2$	111
10	1-Etinil, ciclohexilamină		118
11	1,1-Dietilpropin-2-amină	$HC\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}-NH_2$	83
12	Acid acetilendicarboxilic	$HOOC-C\equiv C-COOH$	114

În practică se cere o protecție de minimum 80%. Cantitatea de metal pierdută se poate determina prin cîntărirea probei înainte de corodare și după corodare, după tehnici cunoscute.

Concentrația HCl comercializat pentru analiză este de 33—36% la temperatura camerei. În operațiile de acidizare a sondelor se utilizează o soluție de 15% HCl. Acidul clorhidric dă un azeotrop cu H_2O, care fierbe la 108,5°C și care are compoziția $H_2O : HCl = 79{,}7:20{,}3$ % gr.

Deoarece alcoolii acetilenici sînt recomandați în literatura de specialitate pentru folosirea lor ca inhibitori de coroziune eficienți la o temperatură mai mare de 100°C, determinările la aceste temperaturi, superioare celei de formare a azeotropului, se efectuează în autoclave special construite. Autoclava este construită dintr-un corp cilindric din OL 37 cu diametrul exterior de 60 mm, diametrul interior de 40 mm și lungimea de 140 mm. În interior se găsește un manșon confecționat din teflon, cu diametrul interior de 30 mm. Volumul aproximativ este de 80 cm^3. Închiderea autoclavei se realizează cu șuruburi aplicate pe cele două flanșe, una a capacului, iar cealaltă a corpului cilindric. Etanșarea se face cu garnitură de teflon. Autoclava este prevăzută cu o supapă de siguranță.

Dimensionarea autoclavei s-a făcut pentru presiuni de 50 atm și la o temperatură de 200°C. Autoclava este încălzită pe o baie special construită, cu sistem de măsurare a temperaturii.

Inițial se determină pierderea în greutate a unei plăcuțe de metal introdusă în acid clorhidric neinhibat (HCl 15%), timp de 60 sau 30 min, la temperatura de 125°C, respectiv 140°C (proba-martor).

Proba propriu-zisă se realizează prin introducerea plăcuțelor identice în soluția de HCl 15% + inhibitorul de coroziune, în diferite concentrații.

Rezultate și discuții

S-au studiat acțiunile de protecție a mai multor alcooli acetilenici, comparativ cu martorul, pentru mediu de HCl 15%, folosindu-se ca metal OL, la temperatura de 125°C, timp de 60 min și la 140°C, timp de 30 min, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2 și 3, a, b.

Tabelul 2

REZULTATELE PROTECȚIEI LA 125°C, TIMP DE 60 MIN

a. Inhibitor — alcool propargilic

Nr. crt.	Denumirea inhibitorului	Concentrația inhibitorului, %	ΔG, g	S, dm^2	P, %	P^0, g/dm^2
0	Probă-martor	0	1,3176	0,026	0	50,6
1	Alcool propargilic	0,5	0,1238	0,0220	88,80	5,60
2	Alcool propargilic	1	0,0167	0,0250	98,68	0,66
3	Alcool propargilic	2	0,0063	0,0265	99,52	0,24

ΔG — pierderea în greutate a plăcuței, g; S — suprafața plăcuței de metal, dm^2; P — protecția metalului protejat cu inhibitor, %; P^0 — pierdere specifică, g/dm^2

b. Protecția inhibitorului butin-1-ol-3 la 125°C

Nr. crt.	Concentrația inhibitorului, %	ΔG, g	S dm^2	P %	P^0, g/dm^2
1	0,50	0,1412	0,0235	88,00	6,00
2	1,00	0,0730	0,0270	94,40	2,80
3	2,00	0,0592	0,0262	95,60	2,20

Tabelul 3

REZULTATELE PROTECȚIEI LA 140°C, TIMP DE 30 MIN.

a. Inhibitor — alcool propargilic

Nr. crt.	Denumirea inhibitorului	Concentrația inhibitorului, %	ΔG, g	S, dm^2	P, %	P^0, g/dm^2
0	Probă-martor	0	0,8223	0,027	0	30,45
1	Alcool propargilic	0,5	0,6125	0,0230	90,51	2,80
2	Alcool propargilic	1	0,0338	0,0240	95,40	1,40
3	Alcool propargilic	2	0,0110	0,0218	98,15	0,50

b. Protecția inhibitorului butin-1-ol-3, la 140°C

Nr. crt.	Concentrația inhibitorului, %	ΔG, g	S, dm^2	P, %	P^0 g/dm^2
1	0,5	0,1472	0,025	88,89	5,10
2	1	0,0994	0,028	95,26	1,45
3	2	0,0114	0,025	96,28	1,20

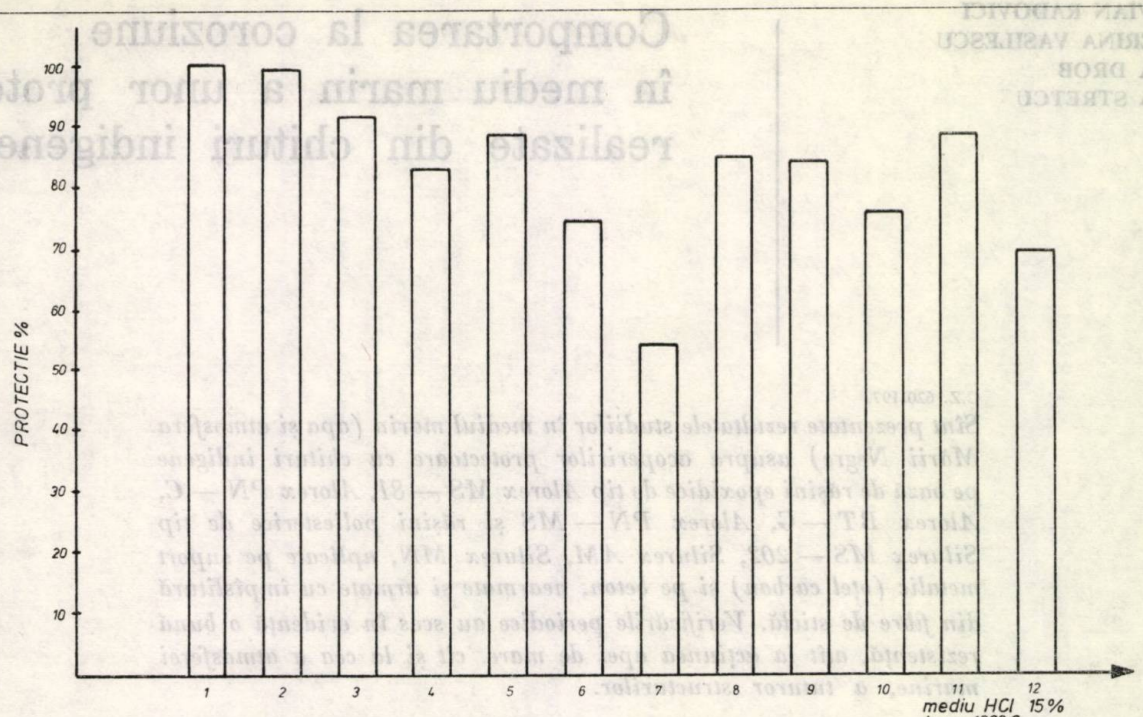


Fig. 1.

La temperatura de 125°C, alcoolul propargilic conferă metalului o protecţie de 99,5%, la o concentraţie de 2% inhibitor.

La o cantitate de 2 ori mai mică de inhibitor, protecţia scade foarte puţin, cu aproape 1%, la 98,68%. Se indică, deci, folosirea concentraţiei de 1%, pentru protecţia oţelului la 125°C.

Protecţia butin-l-ol-3 la această temperatură şi la acelaşi timp de încercare este mai mică decît a alcoolului propargilic. Totuşi, diferenţa este acceptabilă pentru a folosi acest inhibitor în concentraţie de 1% şi a nu mări concentraţia la 2%, pentru a obţine o protecţie de numai 95,60%.

În urma încercărilor efectuate timp de 60 min la temperatura de 140°C, s-a observat că metalul a fost dizolvat complet. Încercările la timpi de 30 min au dat rezultate bune, şi anume protecţii de peste 90%.

Concluzii

Din analiza valorilor pierderilor în greutate a unor probe de oţel OLT protejat cu derivaţi acetilenici şi protecţiile P calculate şi prezentate în figura 1 se desprind următoarele:

— alcoolii acetilenici primari conferă cea mai bună protecţie (produs 1);

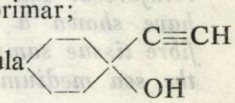
— alcoolul acetilenic secundar cu gruparea OH în poziţia alfa faţă de tripla legătură (produs 2) conferă o protecţie la fel de bună;

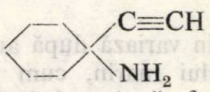
— alcoolii acetilenici alfa terţiari (produs 3 şi 4) asigură o protecţie mai mică decît cei alfa secundari (produs 2); din această clasă, cei cu masă moleculară mai mare dau o protecţie mai mică, ceea ce înseamnă că intervin efectele de împiedicare sterică la stabilirea legăturii metal—inhibitor;

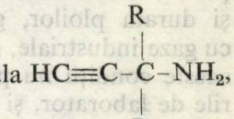
— glicolul primar (produs 5) conferă o protecţie relativă bună, dar mai mică decît a monoolului (alcoolul propargilic), deci sinteza lui nu este justificată economic;

— glicolul acetilenic alfa secundar asigură o protecţie mai mică decît monoolul alfa secundar, creşterea masei moleculare şi a numărului de grupe hidroxil ducînd la scăderea protecţiei;

— glicolul acetilenic alfa secundar conferă o protecţie mai mică decît cel alfa primar;

— derivaţii acetilenici cu formula 

şi cei  dau o protecţie egală cu 86%; aceasta arată faptul că grupa funcţională nu influenţează în acest caz protecţia, ea datorîndu-se, deci, prezenţei triplei legături şi ciclului.

La derivaţii acetilenici cu formula 

în care $R = C_2H_5$, CH_3, care au proprietăţi inhibitoare, protecţia scade cu modificarea radicalului metil cu etil, ceea ce demonstrează că volumul radicalului accentuează împiedicările sterice.

Bibliografie

1. PUTILOVA, J, M.. WOLNEA, A. M., SUPONITSKAYA, I. I., MASLOVA, G. M, Zaşcita Metalov 4, nr, 4 1968, p. 39
2. PODOBAEV, N. I., VASILIEV, V. V., Zaşcita Metalov 5, nr, 1, 1969, p. 19
3. VASILEV, V V., PODOBAEV, N. I., Brevet U.R.S.S. 72114277 u, 1970,
4. * * * Brevet S.U.A. 3506581, 1970.
5. * * * Brevet R.F.G. 1284964, 1968.
6. * * * Brevet S.U.A., 3383427, 1968.
7. * * * Brevet S.U.A., 3514410, 1970.

Intrat în redacţie: 16. X. 1981

OCTAVIAN RADOVICI
ECATERINA VASILESCU
PAULA DROB
MARIA STRETCU

Comportarea la coroziune în mediu marin a unor protecții realizate din chituri indigene. II

C.Z. 620.197.

Sînt prezentate rezultatele studiilor în mediul marin (apa și atmosfera Mării Negre) asupra acoperirilor protectoare cu chituri indigene pe bază de rășini epoxidice de tip Alorex MS — 81, Alorex PN — C, Alorex BT — G, Alorex PN — MS și rășini poliesterice de tip Silurex MS — 202, Silurex AM, Silurex MN, aplicate pe suport metalic (oțel carbon) și pe beton, nearmate și armate cu împîslitură din fibre de sticlă. Verificările periodice au scos în evidență o bună rezistență, atît la acțiunea apei de mare, cît și la cea a atmosferei marine, a tuturor structurilor.

The results of the tests performed in sea medium on several protective coatings of epoxy resin putties of the type Alorex MS — 81, Alorex PN — C, Alorex BT — G, Alorex PN — MS and polyester resin putties of the type Silurex MS — 202, Silurex AM, Silurex MN, for 3 years (seawater and sea atmosphere of the Black Sea) are presented. The coatings were applied on mettalic support (carbon steel) and on concrete. The exposed structures were either bare or glass fibre tissue reinforced. The periodically removed samples have shown a better behavior of the glass fibre tissue samples and a good resistance to the sea medium of all the others.

Излагаются результаты изучения в морской среде (вода и атмосфера Черного Моря) защитных покрытии из армированных стекловолокнистой тканью и неармированных замазок на основе эпоксидных смол типа Alorex MS-81, Alorex PN-C, Alorex BT-G, Alorex PN-MS и полиэфирных смол типа Silurex MS-202, Silurex AM, Silurex MN, нанесенных на металлической подложен (углеродистой стали) и бетоне. Периодические проверки вылявили хорошее сопротивление всех структур к действию морской воды и атмосферы.

Coroziunea în mediul marin variază după anumiți factori caracteristici climatului marin, cum ar fi: temperatura, viteza de curgere, conținutul de săruri, oxigen și microorganisme, specifice apei de mare și, respectiv, umiditatea aerului, viteza vîntului, frecvența și durata ploilor, gradul de impurificare a aerului cu gaze industriale, specifice atmosferei marine. Toate aceste condiții nu pot fi reproduse exact în încercările de laborator, și pentru o apreciere cît mai exactă a comportării reale se recurge la încercări de lungă durată în condiții naturale [1—5].

De aceea, pentru o cunoaștere cît mai exactă a comportării materialelor de protecție studiate în laborator [6] s-au efectuat, în paralel, studii privind comportarea acestora în condițiile naturale ale Mării Negre (apă și atmosferă).

Această lucrare prezintă rezultate privind comportarea la coroziune în apa și atmosfera Mării Negre a protecțiilor realizate cu chituri indigene pe bază de rășini epoxidice de tip Alorex MS-81, Alorex PN-C, Alorex BT-G, Alorex PN-MS și rășini poliesterice de tip: Silurex MS-202, Silurex AM și Silurex MN. Aceste materiale au fost studiate sub formă de acoperiri pe suport metalic și pe beton.

Nota I a apărut în Rev. Chim. nr. 6, 1982

Prof. dr. doc. chim. OCTAVIAN RADOVICI, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice. Chim. ECATERINA VASILESCU, chim. PAULA DROB, chim. MARIA STRETCU, ICECHIM — București.

Partea experimentală

Acoperirile au fost executate pe suport metalic (din oțel carbon cu dimensiuni de 150×150×2 mm) și din beton pe bază de ciment cu rezistență ridicată la sulfați, tip SRA (cu dimensiuni de 100×100×100 mm), atît sub formă de structură armată cu țesătură din fibre de sticlă, cît și nearmată. Pregătirea suporților înainte de acoperire și structura stratului protector a urmat aceeași tehnologie ca în cazul probelor încercate în condiții de laborator [6].

Pentru efectuarea încercărilor experimentale „in situ" au fost alese următoarele condiții:

— imersie totală în mare;

— expunere în atmosferă marină.

Imersia totală în mare s-a realizat pe o stație plutitoare, amplasată la circa 2 km de țărm, unde adîncimea apei este în jur de 10 m. Probele, montate pe rame, au fost suspendate pe această stație plutitoare la adîncimea de 2 m.

Expunerea în atmosferă marină s-a efectuat într-un poligon de încercări amplasat chiar pe malul mării. Probele au fost bine fixate pe stative, în poziție înclinată la circa 45°.

La montarea și fixarea probelor s-au respectat următoarele condiții:

— dispozitivele de prindere a probelor să nu se corodeze sau să se degradeze la acțiunea mediului marin;

— dispozitivele de prindere ale probelor să nu creeze tensiuni mecanice acestora;

— să se evite atingerea probelor între ele.

Pentru urmărirea variației în timp a comportării acoperirilor anticorosive la acțiunea mediului marin, așa cum indică literatura de specialitate, este necesar ca probele să fie verificate la intervale de 1, 3, 6 luni și 1, 3, 5, 10 ani. Experimentările făcute pînă în prezent au permis verificarea la 1, 3, 6, 12, 24, și 36 luni.

Aprecierea rezistenței la coroziunea mediului marin s-a făcut vizual, fizic și gravimetric. Vizual s-a urmărit modificarea aspectului, fizic, s-a evaluat schimbarea durității, iar gravimetric, s-a determinat schimbarea procentuală a greutății (ΔG, %) ca urmare a interacțiunii cu agentul corosiv. Formulele de calcul și criteriile de apreciere au fost descrise anterior [6].

Rezultate experimentale

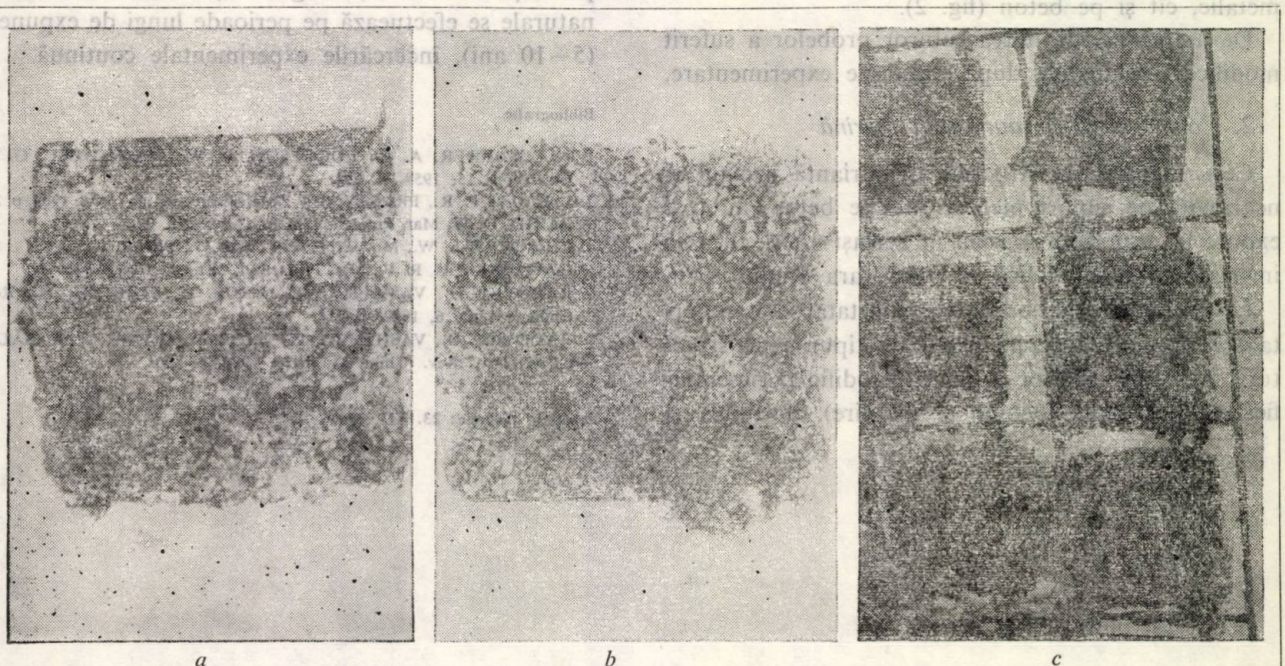
1. Comportarea la imersie în mare

În condițiile imersiei în mare, pe lîngă atacul chimic cauzat de agresivitatea apei de mare, are loc și fenomenul de depuneri de organisme marine pe suprafața probelor. Aceste depuneri au intensitatea maximă în lunile de vară, iunie — august, de aceea apariția fenomenului depunerilor biologice (fouling) pe probe depinde direct de data la care s-a făcut imersia în mare. Modul de formare a foulingului în Marea Neagră a fost descris anterior [7].

Probele metalice și de beton acoperite cu sistemele menționate au fost imersate în mare în primăvara anului 1978.

Verificările periodice pentru întreaga durată de imersie au arătat o bună comportare a tuturor structurilor de protecție.

Vizual, singura schimbare observată a fost acoperirea suprafeței probelor cu depuneri biologice (în special Ballanus, midii și alge). La început, după o lună de imersie, s-au semnalat depuneri izolate de Ballanus; ulterior (3 luni — fig. 1, *a*) în cursul verii, aceste depuneri s-au extins pe cea mai mare parte a suprafeței, datorită depunerilor de midii și alge, ajungînd ca după 6 luni (fig. 1, *b*.) să acopere în totalitate suprafața. În perioada de la 6 la 12



a *b* *c*

Fig. 1. Aspectul unor probe metalice acoperite cu structuri nearmate de chit tip Silurex MS — 202, imersate în mare după:
a — 3 luni; *b* — 6 luni; *c* — 3 ani.

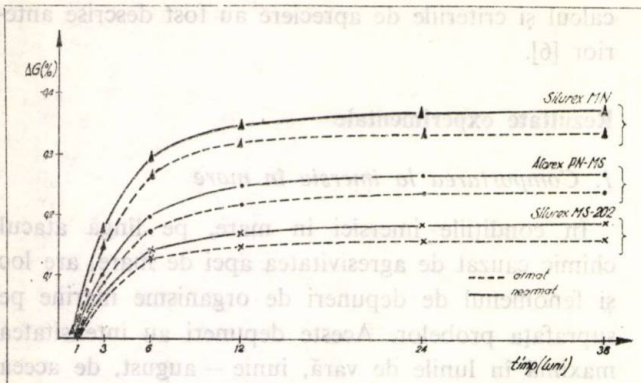


Fig. 2. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii (ΔG, %) probelor metalice acoperite cu chit Silurex MS — 202, Alorex PN — MS şi Silurex MN, nearmate şi armate, în apă de mare.

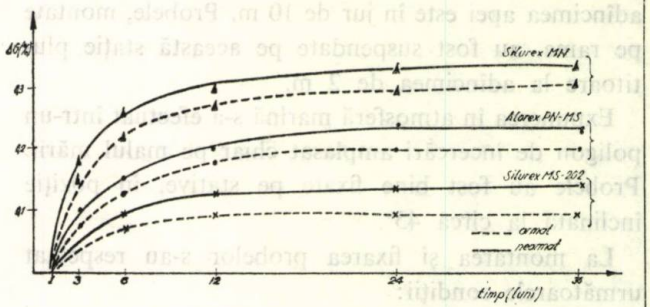


Fig. 3. Variaţia în timp a schimbării procentuale a greutăţii (ΔG, %) probelor metalice acoperite cu chit Silurex MS — 202, Alorex PN — MS, şi Silurex MN, nearmate şi armate, în atmosfera marină.

luni depunerile biologice au stagnat, deoarece această perioadă a coincis cu lunile de iarnă — primăvară în care organismele de fouling nu se înmulţesc din cauza temperaturilor mai scăzute. Apoi, ciclul acesta a continuat în anii următori, depunerile crescînd în grosime (fig. 1, *c*).

După îndepărtarea depunerilor biologice (efectuată mecanic — prin răzuire), nu s-au constatat modificări ale stratului de protecţie, care a rămas perfect aderent la suport.

Greutatea probelor a suferit modificări sesizabile abia după 3 luni de imersie în mare. Valorile mărimii ΔG (%), variază de la un tip de chit la altul, dar toate se menţin sub limita admisă, curbele avînd o alură asemănătoare atît pentru sistemele pe suport metalic, cît şi pe beton (fig. 2).

De asemenea, duritatea tuturor probelor a suferit modificări neglijabile după 3 ani de experimentare.

2. *Comportarea în atmosferă marină*

Cele 7 tipuri de structuri în variantă armată şi nearmată, pe suport metalic sau pe beton, au fost expuse în atmosferă marină în acelaşi timp cu cele imersate în mare, adică în primăvara anului 1978.

La verificările periodice s-a constatat o comportare corespunzătoare pentru toate tipurile de structuri. Aspectul exterior a suferit modificări nesemnificative (pierderea luciului şi mătuire), duritatea şi greutatea au variaţii practic neglijabile (fig. 3) şi acoperirile au rămas perfect aderente la suporţi.

Concluzii

Pe baza rezultatelor obţinute în condiţiile naturale ale Mării Negre, s-a constatat că sistemele de protecţie realizate cu chituri indigene pe bază de răşini epoxidice de tip: Alorex MS—81, Alorex PN—C, Alorex BT—G, Alorex PN—MS şi răşini poliesterice de tip: Silurex MS—202, Silurex AM şi Silurex MN pe suport metalic şi pe beton, nearmate şi armate cu ţesătură cu fibre din sticlă, au avut o comportare corespunzătoare după 3 ani de expunere. Pentru această perioadă, sînt recomandate ca materiale de protecţie. Deoarece, în general, studiile în condiţii naturale se efectuează pe perioade lungi de expunere (5—10 ani), încercările experimentale continuă.

Bibliografie

1. ALECSANDER, A. L., FORGESON, B. W., SOUTHWELL, G. R. Corrosion, 15, 1959, p. 291t.
2. BARNET, P. R., PROSEN, S. P., Mat. Protection, 3, nr. 6, 1964, p. 32.
3. BAIRD, D. W. Mat. Protection, 1, nr. 5, 1962, p. 27.
4. CHILDERS, L. W., Mat. Protection, 2, nr. 3, 1963, p. 18.
5. GACHENBACH, R. F., Mat. Protection, 2, nr. 5, 1963, p. 17.
6. RADOVICI O., VASILESCU, E., DROB, P., STRETCU, M., Rev. Chim. 33, nr. 6, 1982, p. 554.
7. RADOVICI, O., VASILESCU, E., DROB, P., STRETCU M., BĂLĂCEANU A., Rev. Chim, 31, nr. 7, 1980, p. 690.

Intrat în redacţie: 23. XII. 1981

VALERIU V. JINESCU
NICOLETA TEODORESCU

Construcţia şi calculul îmbinărilor cu flanşe. III*

C.Z. 66.023.025

Lucrarea prezintă o metodă de calcul a îmbinărilor cu flanşe, în care se verifică rezistenţa elementelor îmbinării şi etanşeitatea în toate situaţiile: montaj, exploatare (cu şi fără considerarea influenţei diferenţei de temperatură dintre flanşă şi şurub), regim tranzitoriu, probă de presiune.

A method of flange joints calculus is presented, in which the strength and the sealing in all situations, erection, service (with and without considering the difference of temperature between screw and flange), transition stage and pressure test of the joint elements are verified.

Работа описывает расчётный метод соединения на фланцах, в которой проверяется устойчивость элементов соединения и непроницаемость во всех случаях: монтирование, эксплуатация (с и без учёта влияния температурной разности между фланцом и болтон) пеφеходны режим, опрессовка.

IV. Calculul îmbinărilor cu flanşe

În prezent, calculul flanşelor pentru recipiente (conform C-4) se efectuează pentru condiţii de funcţionare în regim staţionar. Efectul temperaturii se ia în consideraţie numai prin valoarea caracteristicilor la temperatura respectivă, staţionară. În articol, autorii şi-au propus să completeze relaţiile de calcul existente cu relaţii pentru considerarea funcţionării în condiţiile în care temperatura şuruburilor şi cea a flanşei sînt diferite, apoi în regim tranzitoriu, şi să elaboreze o metodă corespunzătoare de calcul. Aceasta urmează să cuprindă calculul îmbinărilor cu flanşe în următoarele situaţii:

— regim staţionar: la $T = T_0$ şi $p = p_c$ sau $p = p_p$;
— regim staţionar: la $T \neq T_0$, însă în condiţiile în care $T_s \neq T_f$;
— regim tranzitoriu, în condiţiile în care diferenţa de temperatură între flanşă şi şurub, $\Delta T = T_f - T_s$, este maximă.

Înaintea expunerii calculului propriu-zis sînt necesare cîteva precizări referitoare la funcţionarea flanşelor la $T \neq T_0$:

— fluxul termic de la peretele încălzit al recipientului se transmite flanşei, iar de la aceasta şurubului, prin convecţie şi prin conducţie în spaţiul inelar dintre şurub şi locaşul său (fig. 23). Aceasta face ca între şurub şi flanşă să existe o diferenţă de temperatură ($T_s \neq T_f$). În consecinţă, fie datorită diferenţei de temperatură $\Delta T = T_f - T_s$, fie, uneori, datorită diferenţei între valorile coeficientului de dilatare termică liniară al flanşei şi şurubului, există tendinţa dilatării lor diferite. Ca urmare, apar, în flanşă şi în şuruburi, eforturi unitare suplimentare;

— în regimul tranzitoriu, diferenţa de temperatură dintre şurub şi flanşă este mai mare decît în

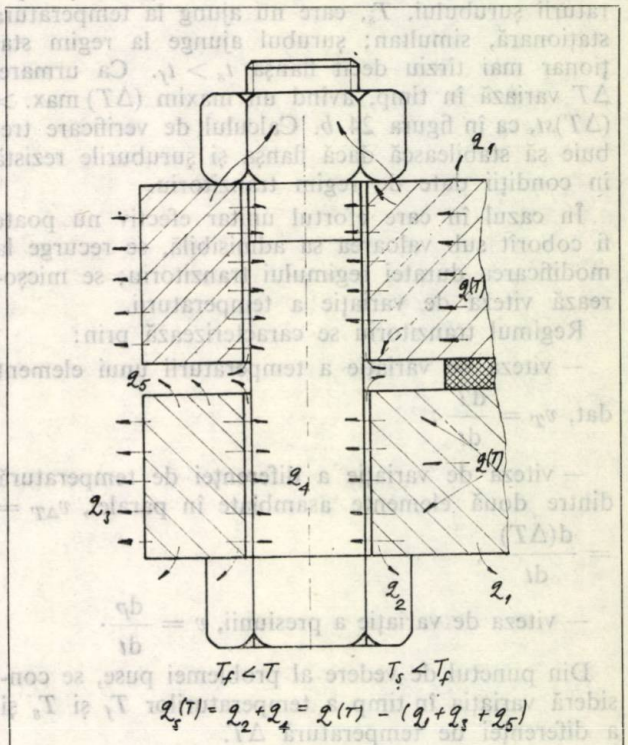


Fig. 23. Fluxurile termice de la flanşă la şurub.

Partea a II-a a apărut în Rev. Chim. 32, nr. 4, 1981, p. 385.

Dr. ing. VALERIU, V. JINESCU şi ing. NICOLETA TEODORESCU
Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de mecanică.

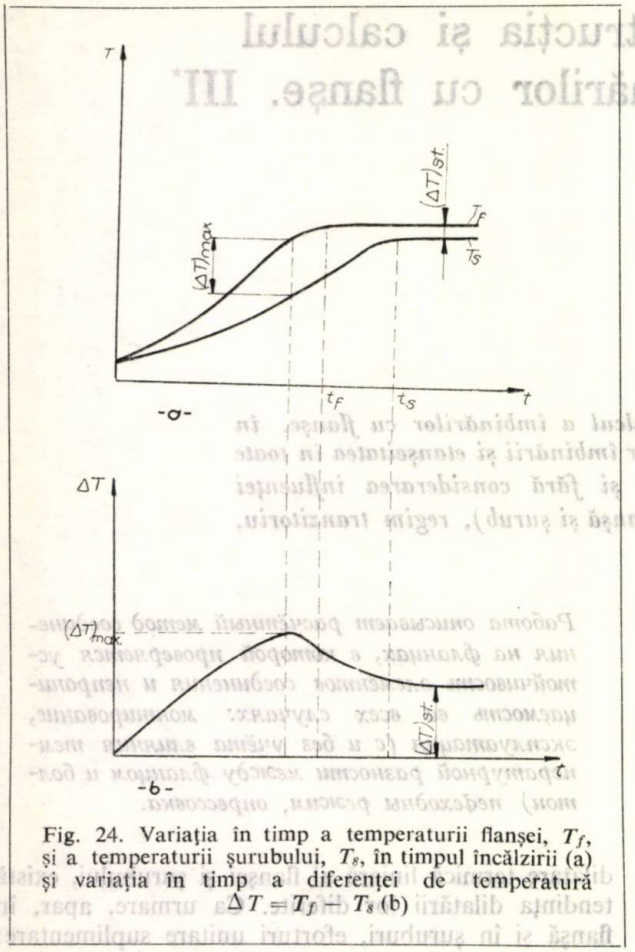


Fig. 24. Variaţia în timp a temperaturii flanşei, T_f, şi a temperaturii şurubului, T_s, în timpul încălzirii (a) şi variaţia în timp a diferenţei de temperatură $\Delta T = T_f - T_s$ (b)

regim staţionar. În figura 24, *a*, se urmăreşte evoluţia în timp a temperaturii flanşei, T_f, şi a temperaturii şurubului, T_s, care nu ajung la temperatura staţionară, simultan; şurubul ajunge la regim staţionar mai tîrziu decît flanşa $t_s > t_f$. Ca urmare, ΔT variază în timp, avînd un maxim (ΔT) max. > $(\Delta T)st$, ca în figura 24, *b*. Calculul de verificare trebuie să stabilească dacă flanşa şi şuruburile rezistă în condiţii date de regim tranzitoriu.

În cazul în care efortul unitar efectiv nu poate fi coborît sub valoarea sa admisibilă, se recurge la modificarea duratei regimului tranzitoriu; se micşorează viteza de variaţie a temperaturii.

Regimul tranzitoriu se caracterizează prin:

— viteza de variaţie a temperaturii unui element dat, $v_T = \dfrac{dT}{dt}$;

— viteza de variaţie a diferenţei de temperatură dintre două elemente asamblate în paralel, $v_{\Delta T} = \dfrac{d(\Delta T)}{dt}$;

— viteza de variaţie a presiunii, $v = \dfrac{dp}{dt}$.

Din punctul de vedere al problemei puse, se consideră variaţia în timp a temperaturilor T_f şi T_s şi a diferenţei de temperatură ΔT.

Într-un caz dat, valoarea lui ΔT depinde de tipul flanşei şi de temperatura finală a flanşei (tabelul 4).

Tabelul 4

DIFERENŢA DINTRE TEMPERATURA FLANŞEI ŞI A ŞURUBURILOR, ÎN GRADE, ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURA MEDIULUI DE LUCRU (VAPORI DE APĂ)

Tipul îmbinării cu flanşe	Temperatura mediului de lucru, °C				
	300	350	400	450	500
Flanşe cu gît					
— în perioadă de încălzire	20	35	55	90	150
— în regim staţionar	12	15	17	19	20
Flanşe inelare sudate					
— în perioada de încălzire	13	22	34	50	85
— în regim staţionar	3	5	6	8	9

Deci, dacă o construcţie dată nu rezistă la $(\Delta T)_{tr}$ urmează a se micşora viteza de variaţie a temperaturii, v_T, ceea ce duce la mărirea duratei regimului tranzitoriu.

Durata totală a regimului tranzitoriu,

$$t_T = \sum_j \left(\frac{\Delta T}{v_T}\right)_j .$$

★

În cele ce urmează se elaborează o metodă de calcul pentru proiectarea îmbinărilor cu flanşe în condiţiile în care există o diferenţă de temperatură între flanşă şi şurub, grefată pe metoda Waters, care stă la baza codului ASME.

1. Forţele care solicită o îmbinare cu flanşe

Forţele din şuruburi depind de regimul de lucru al îmbinării cu flanşe:

a. La montaj, la $T = T_0$ [8]*:

$$P_{s,0} = \pi b D_3 q, \qquad (1)$$

în care:

b este lăţimea de calcul sau eficace a garniturii;

D_3 — diametrul cercului pe care acţionează reacţiunea garniturii;

q — presiunea de strivire a garniturii.

b. În perioada de *regim staţionar* (exploatare), la $T = T_0$ cînd $\Delta T = 0$ [8]:

$$P_{s,e} = P_{1,e} + P_{2,e} \qquad (2)$$

unde $P_{1,e}$ este forţa de desfacere şi $P_{2,e}$ — forţa de etanşare;

$$P_{1,e} = F_D + F_T = \frac{\pi D_3^2}{4} \cdot p_c$$

$$F_D = \frac{\pi D^2}{4} p_c ; \quad F_T = \frac{\pi}{4}\left(D_3^2 - D^2\right) p_c$$

$$P_{2,e} = F_G = 2\pi D_3 \, b \, m \, p_c,$$

* Indicaţie bibliografică în Rev. Chim. 32, nr. 4 1981, p. 393.

unde:

p_c este presiunea de calcul;

m — factorul care arată de cîte ori presiunea pe garnitură trebuie să fie mai mare decît presiunea de lucru.

Pe baza analizei stării de deformare sub efectul forțelor F_D, F_T, F_G și al momentelor încovoietoare ale acestor forțe care tind să rotească îmbinarea în jurul centrului garniturii (la diametrul D_3), se obține următoarea relație de legătură între $P_{s,e}$ și $P_{s,0}$ [10]:

$$P_{s,e} = P_{s,0} + F_T + (1 - \gamma)F_D, \tag{3}$$

în care γ este rotirea flanșei în jurul centrului garniturii (D_3) produsă de un moment încovoietor egal cu unitatea:

$$\gamma = \frac{y_s\left(\frac{D_3}{D}\right)^2 + 2\varphi a_G\left[a_D - a_T + a_T\left(\frac{D_3}{D}\right)^2\right]}{y_s + y_g + 2y_f + 2\varphi a_G^2} \tag{4}$$

unde:

$y_s = \frac{1}{c_s} = \frac{l_s}{z A_s E_s}$ — elasticitatea șuruburilor;

$y_g = \frac{h_g}{A_g E_g}$ — elasticitatea garniturii;

y_f — elasticitatea flanșei;

$l_s = 2h + h_g$.

Pentru flanșe foarte rigide ($y_f \to 0$) și cu $D_3 \approx D$ din relația (4) se obține:

$$\gamma = \frac{y_s + 2\varphi a_G^2}{y_s + y_g + 2\varphi a_G^2}. \tag{5}$$

c. În perioada de regim staționar, cînd $\Delta T \neq 0$:

$$P^*_{s,c} = P_{s,e} + P_{s,\Delta T} \tag{6}$$

în care:

$$P_{s,\Delta T} = \frac{\alpha_f T_f - \alpha_s T_s}{y_s + y_g + 2\varphi a_G^2} l_s. \tag{7}$$

Forța suplimentară din șurub, $P_{s,\Delta T}$, apare datorită faptului că temperatura șuruburilor T_s este diferită de cea a flanșei T_f. Dacă $T_f > T_s$ datorită împiedicării deformării libere a flanșei, aceasta determină eforturi unitare de compresiune în flanșă și eforturi unitare de întindere în șuruburi. Efectul asupra tuturor celor z șuruburi este echivalent cu forța suplimentară $P_{s,\Delta T}$. Se obține deci:

$$P^*_{s,\Delta T} = P_{s,0} + F_T + (1 - \gamma)F_D + P_{s,\Delta T} \tag{8}$$

în care $P_{s,\Delta T}$ se calculează cu relația (7).

Pentru a micșora, în exploatare, efectul temperaturii asupra îmbinării cu flanșe, este necesar să se asigure o valoare cît mai mică pentru diferența $\alpha_f T_f - \alpha_s T_s$. Dacă $\alpha_f = \alpha_s$, atunci diferența $T_f - T_s$ trebuie să fie cît mai mică. Această diferență se obține printr-o izolare termică corespunzătoare a îmbinării cu flanșe.

d. În perioada *regimului tranzitoriu*, diferența dintre temperatura flanșei și a șurubului ΔT^{tr} este mult mai mare decît în perioada regimului staționar $(\Delta T)_{st}$. Această diferență depinde de tipul flanșei, de starea suprafețelor de contact ale flanșei și ale piuliților, de starea filetului și, mai ales, de calitatea izolării termice.

În perioada regimului tranzitoriu, șuruburile sînt solicitate suplimentar, datorită diferenței dintre temperatura flanșei și a șuruburilor. (În acest caz se poate ajunge la situații în care îmbinarea își poate pierde etanșeitatea). În regim tranzitoriu șuruburile sînt solicitate de forța:

$$P_s^{tr} = P_{s,c} + (P_{s,\Delta T})^{tr} \tag{9}$$

Viteza de variație a temperaturii corpului principal al utilajului, v_T, determină viteza de variație a diferenței de temperatură, $v_{\Delta T}$, dintre flanșă și șuruburi, în perioada regimului tranzitoriu. Diferența de temperatură, ΔT^{tr}, are expresia:

$$\Delta T^{tr} = v_{\Delta T} \cdot \Delta t \tag{10}$$

în care:

$$v_{\Delta T} = a_0 + a_1 v_T + a_2 v_T^2 + \ldots + a_n v_T^n \tag{11}$$

unde $a_0, a_1 \ldots a_n$ sînt coeficienți care se determină concret pentru fiecare caz analizat.

Rezultă, deci, că:

$$\Delta T^{tr} = f\left[v_{\Delta T}(v_T)\right] \tag{12}$$

Cu cît v_T este mai mare cu atît va fi mai mare $v_{\Delta T}$ și, în consecință, și ΔT^{tr} și $(P_{s\,\Delta T})^{tr}$.

În timpul regimului tranzitoriu, ΔT^{tr} variază (în funcție de variația temperaturilor flanșei și șuruburilor). În calcule se consideră valoarea maximă a lui ΔT^{tr} (fig. 24, *b*) pentru care se calculează $(P_{s,\Delta T})^{tr}$ și P_s^{tr};

e. În perioada *probei de presiune*, $T = 0$ și $p = p_p$, iar:

$$P_s^p = P_{1,p} + P_{2,p}, \tag{13}$$

în care $P_{1,p}$ și $P_{2,p}$ se calculează ca și $P_{1,e}$ și $P_{2,e}$ înlocuindu-se însă p_c cu p_p.

În figura 25 sînt reprezentate nivelurile forțelor din șuruburi pentru diferite solicitări la care este

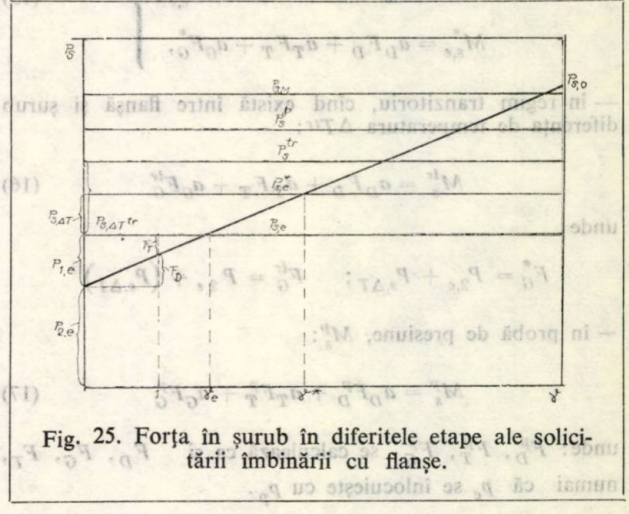


Fig. 25. Forța în șurub în diferitele etape ale solicitării îmbinării cu flanșe.

supusă îmbinarea cu flanşe, precum şi variaţia lui $P_{s,0}$ cu γ. Din analiza diagramei rezultă următoarele:

— la $\gamma = 0$:

$$P_{s,0} = P_{s,e} - (F_T + F_D) = P_{2,e}$$

— la $\gamma = 1$:

$$P_{s,0} = P_{s,e} - F_T = F_D + P_{2,e}$$

— la $\gamma = \gamma_e < 1$:

$$P_{s,0} = P_{s,e} \Rightarrow \gamma_e = 1 + \frac{F_T}{F_D}.$$

În general, $P_s^{tr} > P_{s,e}^{*} > P_{s,0} > P_{s,e}$, dacă $\Delta T > 0$.

În cazul funcţionării la $T = T_0$ sau cînd $\Delta T = 0$:

— dacă $\gamma > \gamma_e$, atunci $P_{s,0} > P_{s,e}$, încît în exploatare are loc descărcarea şuruburilor cu valoarea diferenţei $P_{s,0} - P_{s,e}$;

— dacă $\gamma < \gamma_e$, atunci $P_{s,e} > P_{s,0}$, încît în exploatare are loc încărcarea şuruburilor cu valoarea diferenţei $P_{s,e} - P_{s,0}$;

— dacă $\gamma = \gamma_e$, atunci $P_{s,e} = P_{s,0}$.

În cazul în care $\Delta T > 0$, atunci:

— dacă $\gamma > \gamma^*$, în exploatare are loc descărcarea şuruburilor în raport cu condiţiile de la montaj.

— dacă $\gamma < \gamma^*$, atunci în condiţii de regim are loc încărcarea suplimentară cu valoarea diferenţei $P_{s,e}^{*} - P_{s,0}$ (faţă de condiţiile de la montaj).

2. Momentele încovoitoare

Flanşa este supusă acţiunii unor momente încovoietoare determinate de forţele care o solicită. În ceea ce priveşte relaţiile de calcul corespunzătoare nu intervin modificări faţă de prescripţiile C4 — 78. Momentele încovoietoare au următoarele expresii:

— la montaj, $M_{s,0}$:

$$M_{s,0} = a_G \cdot P_{s,0} \tag{14}$$

— în exploatare:

$$\left.\begin{aligned} &\text{la } T = T_0, \text{ cînd } \Delta T = 0,\ M_{s,e},\\ &M_{s,e} = a_D F_D + a_T F_T + a_G F_G\\ &\text{la } T > T_0, \text{ cînd } \Delta T \neq 0,\ M_{s,e}^{*},\\ &M_{s,e}^{*} = a_D F_D + a_T F_T + a_G F_G^{*}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

— în regim tranzitoriu, cînd există între flanşă şi şurub diferenţa de temperatura ΔT^{tr}:

$$M_s^{tr} = a_D F_D + a_T F_T + a_G F_G^{tr} \tag{16}$$

unde;

$$F_G^{*} = P_{2,e} + P_{s,\Delta T}; \qquad F_G^{tr} = P_{2,e} + (P_{s,\Delta T})^{tr}$$

— în probă de presiune, M_s^p:

$$M_s^p = a_D F_D^p + a_T F_T^p + a_G F_G^p \tag{17}$$

unde: F_D^p, F_T^p, F_G^p se calculează ca şi F_D, F_G, F_T, numai că p_c se înlocuieşte cu p_p.

3. Verificarea şurubului

În toate cele cinci situaţii analizate la punctul 1, se face verificarea şurubului considerînd în fiecare caz nivelul maxim de solicitare. Pe această bază se calculează aria necesară minimă a secţiunii transversale a celor z şuruburi, astfel încît efortul unitar efectiv în şurub să nu depăşească efortul unitar admisibil, în fiecare dintre cele cinci cazuri de solicitare, în care σ_a se calculează după cum urmează:

— la montaj $(P_{s,0})$; (18)

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{c,s}^{20}}{c};$$

— în exploatare $(P_{s,e},\ P_{s,e}^{*})$:

$$\text{cu } T < T_{\text{fluaj}} \quad \sigma_a = \frac{\sigma_{c,s}^{T}}{c};$$

$$\text{cu } T > T_{\text{fluaj}} \quad \sigma_a = \frac{\sigma_d^{T}}{c_d}; \tag{19}$$

Valorile lui c în relaţiile (18), (19) sînt înscrise în tabelul 5.

— în regim tranzitoriu (P_s^{tr}): (20)

$$\sigma_a = (0{,}8 \ldots 0{,}9)\ \sigma_{c,s}^{T}$$

— în probă de presiune (P_s^p):

$$\sigma_a = (0{,}8 - 0{,}9)\ \sigma_{c,s}^{20}. \tag{21}$$

Se determină $(\Delta T)_a$ urmînd ca la încălzire (răcire) să se urmărească în permanenţă ca $\Delta T < (\Delta T)_a$. Dacă nu se poate modifica îmbinarea şi $\Delta T > (\Delta T)_a$. se recurge la mărirea duratei regimului tranzitoriu.

4. Diferenţa de temperatură dintre flanşă şi şurub

Pentru funcţionarea corespunzătoare a unei îmbinări cu flanşe, în fiecare din situaţiile prin care trece este necesară asigurarea rezistenţei şi etanşeităţii acesteia.

Condiţia de rezistenţă. În oricare din condiţiile de solicitare (cu excepţia probei de presiune), este necesar ca forţa maximă din şurub să fie inferioară nivelului maxim maximorum admis pentru şurub notat $P_{s,M}$. Dacă P_s este maxim în regim tranzitoriu, atunci:

$$P_s^{tr} \leq P_{s,M}, \tag{22}$$

în care $P_{s,M} = A_{s,ef} \times (0{,}8{-}0{,}9)\ \sigma_c^{T}$.

Tabelul 5

COEFICIENŢI DE SIGURANŢĂ PENTRU ŞURUBURI

Raportul între limita de curgere şi rezistenţa la rupere	Coeficientul de siguranţă pentru şurub de oţel
$\sigma_c/\sigma_r \geq 0{,}6$	$c = 2{,}8$
$\frac{\sigma_c}{\sigma_r} < 0{,}6$	— oţel carbon $c = 2{,}3$ — oţeluri austenitice $c = 1{,}9$

Din relațiile (9) și (22) rezultă:

$$(P_{s,\Delta T})^{tr} \leqslant P_{s,M} - P_{s,e}, \tag{23}$$

unde:

$$\frac{\alpha_f \cdot T_f - \alpha_s \cdot T_s}{y_s + y_g + 2y_f + 2\varphi a_G^2} \cdot l_s \leqslant P_{s,M} - P_{s,e},$$

și respectiv:

$$\Delta T \leqslant \Delta T_{rez} \tag{24}$$

în care:

$$\Delta T_{rez} = \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_f} - 1\right) T_s + \left(y_s + y_g + 2y_f + 2\varphi a_G^2\right) \frac{P_{s,M} - P_{s,e}}{\alpha_f \cdot l_s} \tag{24.1}$$

este diferența de temperatură maxim admisibilă rezultată din condiția de rezistență.

Condiția de etanșeitate rezultă scriind că în oricare dintre situații presiunea pe garnitură trebuie să fie mai mare decît *presiunea de strivire* și mai mică decît presiunea pe garnitură care o distruge, respectiv:

la $T = T_0$:

$$q_0 \leqslant q \leqslant k_g \cdot q_0 \tag{25}$$

și la $T \neq T_0$:

$$q_0(T) \leqslant q(T) \leqslant k_g \cdot q_0(T) \tag{26}$$

Aceasta permite determinarea variației grosimii garniturii de etanșare pe baza variației lui q între valoarea sa efectivă (cuprinsă între limitele înscrise mai sus) și valoarea sa minimă, care mai asigură etanșeitatea, q_0 sau $q_0(T)$.

Din expresia deformării elastice la solicitarea uniaxială rezultă:

– la $T = T_0$:

$$\Delta h_g = \frac{[q(P_{s,0}) - q_0]\, h_g}{E_g}, \tag{27}$$

în care:

$$q(P_{s,0}) = \frac{P_{s,0}}{\pi D_3 b};$$

– la $T \neq T_0$:

$$\Delta h_g = \frac{[q(P_{s,e}) - q_0(T)]\, h_g}{E_g} \tag{28}$$

în care:

$$q(P_{s,e}) = \frac{P_{s,e}}{\pi D_3 b}.$$

Diferența de temperatură admisibilă, din condiția de etanșeitate, rezultă scriind că alungirea maximă a șurubului, $\Delta l_{s,\max}$, trebuie să fie inferioară variației permise a grosimii garniturii:

$$\Delta l_{s,\max} \leqslant \Delta h_g,$$

în care Δh_g reprezintă valoarea minimă calculată cu relațiile (27) și (28).

Din relația deformării elastice a șurubului datorită variației solicitării din șurub, cu respectarea condiției de etanșeitate, rezultă variația maximă admisibilă pentru forța din șurub:

$$\Delta P_{s,M} = \frac{E_s \cdot A_s}{l_s} \Delta(l_{s,\max}) \leqslant \frac{E_s A_s}{l_s} \Delta h_g. \tag{29}$$

Înlocuind în relația (24.1) $P_{s,M} - P_{s,e}$ cu $\Delta P_{s,M}$ (respectiv limitînd valoarea variației forței din șurub astfel încît să se respecte condiția de etanșeitate), se obține:

$$\Delta T_{et} = \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_f} - 1\right) T_s + \left(y_s + y_g + 2y_f + 2\varphi a_G^2\right) \frac{E_s A_s \cdot \Delta h_g}{\alpha_f \cdot l_s^2} \tag{30}$$

ΔT_{et} reprezintă diferența maximă de temperatură admisă între flanșă și șurub la care îmbinarea își mai păstrează etanșeitatea.

Se impune, deci, ca:

$$\Delta T \leqslant \Delta T_{et} \tag{31}$$

Diferența de temperatură maximă admisibilă între flanșă și șurub se ia cea mai mică dintre valorile obținute prin utilizarea relațiilor (24.1) și (30), respectiv:

$$(\Delta T)_a = \min\,(\Delta T_{rez}, \Delta T_{et}). \tag{32}$$

Prin aceasta vor fi îndeplinite ambele condiții, de rezistență și etanșeitate.

Deci, în oricare situație trebuie îndeplinită condiția:

$$\Delta T < (\Delta T)_a, \tag{33}$$

de unde, deoarece:

$$v_{\Delta T} = \frac{d(\Delta T)}{dt},$$

rezultă:

$$\bar{v}_{\Delta T} \leqslant \bar{v}_{(\Delta T)_a}$$

sau:

$$\bar{v}_{\Delta T} = \frac{d}{dt}(T_f - T_s) = \frac{dT_f}{dt} - \frac{dT_s}{dt} = v_{T,f} - v_{T,s} \tag{34}$$

Rezultă că viteza medie de variație a diferenței de temperatură dintre flanșă și șurub, $\bar{v}_{\Delta T}$, este egală cu diferența dintre viteza de variație a temperaturii flanșei, $v_{T,f}$, și a șuruburilor, $v_{T,s}$.

Pe fiecare interval de temperatură se impune ca încălzirea (sau răcirea) să fie astfel condusă încît să fie respectată condiția (33).

În cazuri foarte importante, în cursul regimului tranzitoriu, se măsoară (cu ajutorul unor termocupluri) temperatura flanșei și a șuruburilor (sau direct diferența dintre aceste temperaturi), urmărindu-se respectarea, pe toată durata, a condiției (33).

5. Verificarea garniturii

Se verifică garnitura, respectiv presiunea de strîngere, q, a garniturii realizată la montaj și în exploatare; trebuie să se respecte condițiile 25 și 26, respectiv presiunea efectivă pe garnitură, în orice situație, trebuie să fie mai mare decît presiunea minimă care realizează etașeitatea q_0 (presiunea de strivire a garniturii) și mai mică decît presiunea care provoacă distrugerea garniturii $k_g \cdot q_0$.

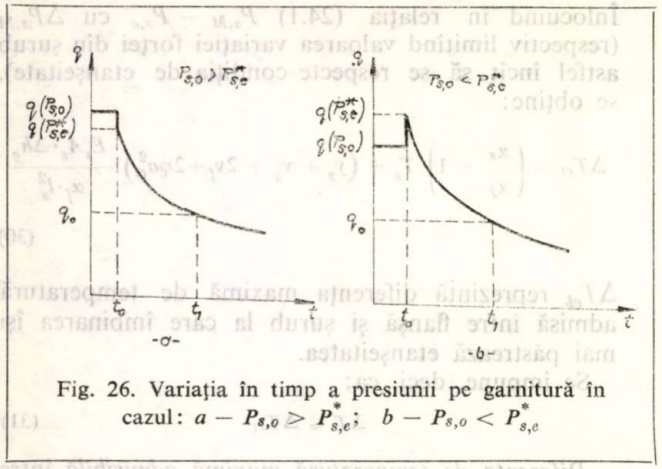


Fig. 26. Variația în timp a presiunii pe garnitură în cazul: $a - P_{s,o} > P^*_{s,e}$; $b - P_{s,o} < P^*_{s,e}$

Pentru k_g urmează să se stabilească valori pe cale experimentală în funcție de tipul și materialul garniturii.

Dacă $q > k_g \cdot q_0$ se recurge la introducerea unui inel limitator pentru strivire (fig. 13), se modifică grosimea garniturii sau se schimbă materialul.

6. Durata între două strîngeri ale garniturii

În timp, garnitura relaxează și în consecință presiunea pe garnitură va scădea (fig. 26, *a*, *b*), astfel că după un anumit interval de timp, Δt_s, ea va atinge valoarea admisibilă inferioară (care mai asigură etanșeitatea), după care pentru a putea funcționa în continuare garnitura trebuie strînsă din nou.

În lipsa unor relații specifice pentru relaxarea garniturii *în primă aproximație* se poate recurge la relația pentru relaxarea uniaxială stabilită pe baza comportării la fluaj dată de ecuația Norton-Bailey-Kacianov ($\dot{\varepsilon} = k\sigma^n$). Timpul de relaxare va fi:

$$\Delta t_s = \frac{C_g}{(n-1)E_g k} \cdot \left[\frac{1}{q\left(P^*_{s,e}\right)^{n-1}} - \frac{1}{q_0^{n-1}(T)} \right] \tag{35}$$

în care n și k sînt constantele de fluaj ale materialului garniturii la temperatura de lucru; E_g — modulul de elasticitate al garniturii; C_g ține seama de diferența dintre solicitarea uniaxială și solicitarea în condiții reale a garniturii de etanșare. (În lipsa altor date se poate lua $C_g = 1$).

Dacă în timpul exploatării garnitura își pierde elasticitatea și se rigidizează, atunci după intervalul corespunzător de timp Δt_s garnitura va fi înlocuită și nu doar strînsă din nou.

7. Verificarea flanșei

Verificarea flanșei se efectuează la solicitările determinate de momentele încovoietoare calculate anterior. În acest scop se determină valorile rezistențelor admisibile după cum urmează:

– la montaj $(M_{s,o})$:

$$\sigma_a = \frac{\sigma^{20}_{c,f}}{c_c} \tag{36}$$

– în exploatare $(M_{s,e}; M^*_{s,e})$:

$$\text{la } T < T_{\text{fluaj}} \qquad \sigma_a = \frac{\sigma^T_{c,f}}{c_c}\ ; \tag{37}$$

unde $c_c = 1{,}5$;

– în regim tranzitoriu $\left(M^{tr}_s\right)$:

$$\sigma_a = 0{,}9\ \sigma^T_{c,f}\ ; \tag{38}$$

– în probă de presiune $\left(M^p_s\right)$:

$$\sigma_a = 0{,}9\ \sigma^{20}_{c,f}\ . \tag{39}$$

Verificarea se face pas cu pas, neîndeplinirea unei condiții ducînd la modificarea unor dimensiuni după care este reluat calculul.

Relațiile pentru verificare vor fi trecute în organigramele din partea a IV-a a lucrării.

Bibliografie

10. JINESCU, V. V. „Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării", lucrare în curs de apariție.

Intrat în redacție: 10.IV.1982.

scurte comunicări

ARIANA ANTONIU, PETRU SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU, OLIMPIU CONSTANTINESCU și MARIA CONSTANTINESCU

Combinații complexe mixte ale Ni(III)

Starea de oxidare (III) este o stare de oxidare anormală pentru nichel, element cu configurație $4s^2 3d^8$.

Obținerea și caracterizarea compușilor monomeri ai Ni(III) reprezintă o problemă relativ nouă, care în ultimii ani a suscitat interesul unui număr tot mai mare de cercetători.

Într-o lucrare anterioară [1], s-au prezentat date cu privire la comportarea sărurilor de Ni(II) față de cloritul de sodiu ($NaClO_2$) în mediu slab alcalin, în prezența unor liganzi de tip biguanidinic.

Pe baza determinărilor chimice și fizico-chimice, s-a identificat o serie de compuși de tip dimer, formați dintr-o specie dimeră diamagnetică, care conține Ni(III) și o specie paramagnetică de tip „Ni(II) — ligand radical stabilizat de cation".

În sprijinul acestor afirmații au venit datele furnizate de spectrele de rezonanță paramagnetică electronică ale compușilor obținuți, înregistrate pe pulberi policristaline.

Din spectrele RPE s-a calculat $<g>$, care prezintă valori cuprinse între 2,0050 și 2,0058.

Pe baza acestor date s-au făcut atribuirile celor două specii existente. Această atribuire este în concordanță cu datele din literatură [2—6], care prevăd pentru compușii la care $<g>$ este mai mare decît 2,06 o structură autentică de Ni(III), iar pentru cei la care $<g>$ este mai mic de 2,06 o structură de „ligand radical stabilizat de cationul de Ni(II)".

Într-adevăr, radicali ai liganzilor necomplexați conținînd atomi donori din perioada a II-a este de așteptat să prezinte valori ale factorului $<g>$ apropiate de valoarea pentru electronul liber, deoarece atomul donor pe care se află în principal electronul impar nu are contribuții orbitale la $<g>$. În cazul complexării ligandului cu nichel, contribuțiile orbitale ale acestuia este de așteptat să conducă la variații mici ale lui $<g>$ de la valoarea electronului liber, lucru care s-a și înregistrat.

Stabilizarea compușilor de forma „Ni(II) — ligand radical stabilizat de cation" — alături de forme dimere de Ni(III), și nu compuși monomeri ai Ni(III), a fost pusă pe seama faptului că liganzii de tip biguanidinic utilizați, deși au o concentrație de sarcină relativ scăzută pe atomii de azot care participă la legătură, posedă totuși proprietăți donoare destul de puternice.

Tabelul 1

Compus	Ni,%		N,%		C,%		H,%		Λ_{mol} $ohm^{-1}, cm^2 \cdot mol^{-1}$	μ_{eff} MB
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calc.	găsit		
$[Ni(o\text{-phen})_2(DMF)_2]Cl_3$	8,75	8,62	12,53	12,10	53,70	53,10	4,48	4,52	252	0,9

În literatură, există date [3] care, luînd în considerare natura ligandului, în scopul precizării posibilităților de stabilizare a stărilor superioare de oxidare a cationului, arată că acestea sînt favorizate de liganzi care:

— posedă fie o concentrație mare de sarcină pe atomul care participă la legătură;

— posedă proprietăți donoare puternice, care permit acoperirea cu orbitalii metalului, în vederea delocalizării sarcinii pozitive, asociată cu îndepărtarea electronului din complex la oxidare.

În continuarea acestor preocupări, s-a urmărit aceeași reacție a sărurilor de Ni(II) în mediu slab bazic, în prezența $NaClO_2$, folosind un ligand cu o bazicitate mai scăzută, și anume fenantrolina. Acest ligand are tendința de a stabiliza stări de valență anormale.

Din datele analitice (tabelul 1) s-a formulat acest compus ca fiind un compus electrolit de tip dichelat de forma: $[Ni(fen)_2(DMF)_2]Cl_2$.

Caracterul de electrolit 1:3 al acestui compus a fost confirmat de valoarea obținută pentru conductibilitatea molară Δ, valoare care este în concordanță cu datele din literatură [7].

Momentul magnetic calculat din determinările de susceptibilitate magnetică corespunde prin valoarea de 0,9 MB unui compus diamagnetic.

Soluția compusului brun obținut pune în libertate iod elementar în mediu slab acid, în prezența iodurii de potasiu, iod care se poate titra cu $Na_2S_2O_3$.

De asemenea, soluția compusului poate fi redusă cu agenți reducători de tipul $SnCl_2$, KBH_4 ș.a., decolorîndu-se de la brun la galben.

În urma acestei comportări, prin analogie cu compușii obținuți anterior cu derivații de biguanidină [1], s-a ajuns la concluzia că și compusul cu fenantrolină formulat este un compus al Ni(III).

Spectrele electronice și în IR ale compusului comparate cu ale ligandului utilizat au dovedit că, în urma oxidării cu $NaClO_2$, ligandul nu a suferit modificări, benzile fenantrolinei regăsindu-se, cu mici deplasări, datorate coordinării, și în compus (fig. 1)

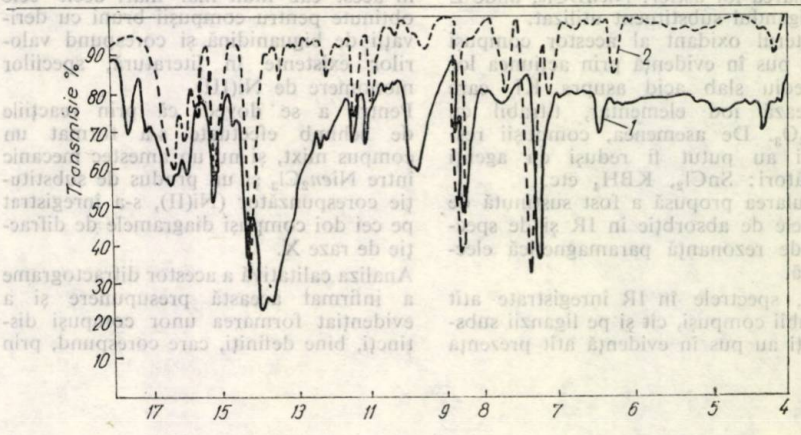


Fig. 1. Spectrul în IR al:
1 — $Ni(fen)_2(DMF)_2Cl_3$; *2* — spectrul fenantrolinei libere

Chim. ARIANA ANTONIU, chim. PETRU SPACU, chim. CONSTANȚA GHEORGHIU, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.
Fiz. OLIMPIU CONSTANTINESCU și chim. MARIA CONSTANTINESCU — Institutul de fizică atomică — București.

Spectrul de obsorbţie în domeniul vizibil (360—900 nm) prezintă aceeaşi absorbţie continuă, întîlnită şi în compuşii cu derivaţi de biguanidină.

Pentru a se stabili dacă compusul obţinut aparţine aceluiaşi tip de compuşi prezentaţi anterior, s-a înregistrat şi pe compusul cu fenantrolină spectrul de rezonanţă paramagnetică electronică, atît la temperatura camerei, cît şi la 77K.

Spre deosebire de compuşii cu derivaţi de biguanidină, în spectrul RPE al compusului cu fenantrolină nu a apărut nici un semnal. Determinările de masă moleculară efectuate asupra compusului au confirmat existenţa unui compus dimer.

Existenţa formei dimere a fost sugerată şi de valoarea mică a momentului magnetic corelată cu lipsa semnalului de rezonanţă.

Bazicitatea redusă a fenantrolinei, în comparaţie cu a biguanidelor substituite utilizate anterior, nu permite stabilizarea speciei de tip „Ni(II) — ligand radical stabilizat de cation", conducînd în condiţiile de lucru la forma dimeră. Încercările au continuat în vederea obţinerii unor compuşi monomeri ai Ni(III).

În acest scop, s-a efectuat o serie de reacţii de schimb cu fenantrolină şi unul dintre derivaţii de biguanidină utilizaţi anterior: 1-clorfenil-5-izopropilbiguanidina — paludrina — cu compuşi autentici de Ni(III) [8].

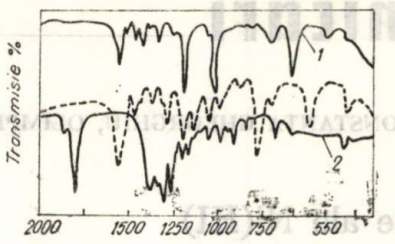


Fig. 2. Spectrul în IR al compusului: Nipalden Cl_3 (— — —):
1 — spectrul etilendiaminei libere; *2* — spectrul paludrinei libere.

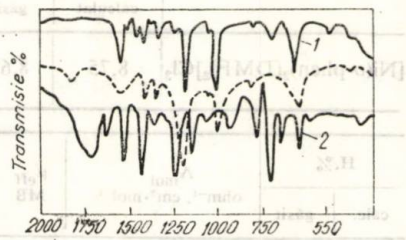


Fig. 3. Spectrul în IR al compusului: Nifenen Cl_3 (— — —):
1 — spectrul etilendiaminei libere; *2* — spectrul fenantrolinei libere.

Tabelul 2

Compus	Ni, %		N,%		C,%	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
Nipalden Cl_3	12,25	11,90	20,50	21,10	32,70	32,10
Nio-phen-en Cl_3	14,50	14,10	13,80	13,45	41,40	41,05

Astfel, plecînd de la compuşi de forma: $Nien_2Cl_3$, prin reacţii de schimb în mediu de DMF, cu paludrina sau fenantrolină, în prezenţa clorului drept agent oxidant, s-a reuşit să se separe pulberi cristaline de culoare galbenă-verde. Analiza chimică (tabelul 2) a condus la formularea lor astfel: $NienLCl_2$, unde *L* este ligandul substituent utilizat.

Caracterul oxidant al acestor compuşi a fost pus în evidenţă prin acţiunea lor în mediu slab acid asupra KI, care eliberează iod elementar, titrabil cu $Na_2S_2O_3$. De asemenea, compuşii respectivi au putut fi reduşi cu agenţi reducători: $SnCl_2$, KBH_4 etc.

Formularea propusă a fost susţinută de spectrele de absorbţie în IR şi de spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică.

Astfel, spectrele în IR înregistrate atît pe ambii compuşi, cît şi pe liganzii substituenţi au pus în evidenţă atît prezenţa etilendiaminei, cît şi a paludrinei şi, respectiv, a fenantrolinei (fig. 2 şi 3). Pentru a dovedi păstrarea stării de oxidare (III) a nichelului în compuşii micşti obţinuţi, s-au înregistrat spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică (fig. 4).

Semnalele intense şi asimetrice obţinute au permis calcularea tensorului $<g>$ (tabelul 3). Valorile lui $<g>$ sînt în acest caz mult mai mari decît cele obţinute pentru compuşii bruni cu derivaţii de biguanidină şi corespund valorilor existente în literatură, speciilor monomere de Ni(III)

Pentru a se dovedi că prin reacţiile de schimb efectuate s-a format un compus mixt, şi nu un amestec mecanic între $Nien_2Cl_3$ şi un produs de substituţie corespunzător (Ni(II), s-a înregistrat pe cei doi compuşi diagramele de difracţie de raze X.

Analiza calitativă a acestor difractograme a infirmat această presupunere şi a evidenţiat formarea unor compuşi distincţi, bine definiţi, care corespund, prin

Tabelul 3

Compus	g_1	g_2	$<g>$
Ni-en-pald Cl_3	2,0199	2,1994	2,1390
Ni-en-*o*-phen Cl_3	2,0204	2,2033	2,1403

rezultatele analizelor fizice şi chimice, formulărilor propuse.

Prezenţa etilendiaminei în aceşti complecşi micşti, ligand care formează compuşi în starea de oxidare(III) a nichelului, după cum reiese din datele din literatură, condiţionează şi asigură stabilitatea compuşilor micşti obţinuţi. În acest context se poate explica şi de ce spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică ale acestora prezintă o similitudine pregnantă cu spectrele de rezonanţă paramagnetică înregistrate pe compusul $Nien_2Cl_3$.

Cercetările pe această linie continuă.

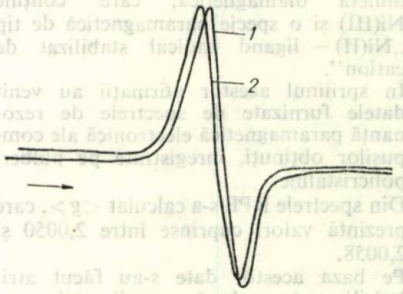


Fig. 4. Spectrul RES al compuşilor: *1* — Nienpald Cl_3; *2* — Nifenpald Cl_3;

Bibliografie

1. SPACU, P., ANTONIU, A., GHEORGHIU, C., CONSTANTINESCU, M., J. Neorg. Himii **12**, nr. 11, 1977, p. 2955
2. DAVISON, A., EDELSTEIN, N., HOLM, R. H., MAKI, A. H., Inorg. Chem. **3**, 1964, p. 814
3. RUSSEL, D., BAUCOM, E., Inorg. Chem., **11**, nr. 9, 1972, p. 2064
4. LOVECHIS, F., GORE, E. S., BUSCH, D.H., J. Am. Chem. Soc., **96**, nr. 10, 1974, p. 3109
5. RUSSEL, D., BAUCOM, E., J. Am. Chem. Soc., **93**, nr. 24, 1971, p. 6469
6. GORE, E. S., BUSCH, D. H., Inorg. Chem., **12**, nr. 1, 1973
7. PHILLIPS, D. I., TYRES, S. Y. Jr., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1861
8. BABAEVA, V., BARANOVSKI, V., AFANASIEVA, G. G., Zh. Neorg. Kim., **X**, nr. 5, 1965, p. 1268

Intrat în redacţie: 11. VII. 1981

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte în industria chimică a țărilor capitaliste

Răsfoind publicațiile străine de specialitate se constată că industria chimică din țările capitaliste trece printr-o puternică criză, ilustrată atît prin realizarea producției cu pierderi, cît și prin numărul tot mai mare de instalații care se închid. Astfel, pentru a da numai un număr restrîns de exemple, se va cita exemplul companiei britanice ICI care a hotărît ca în primăvara acestui an să oprească o instalație de polietilenă de joasă densitate cu o capacitate de 45 000 t/an amplasată la Wilton. după ce, anterior, a oprit pentru o perioadă nelimitată alte două instalații cu o capacitate de producție totală de 250 000 t/an amplasate la Teeside, tot din motive de eficiență, menținînd în funcțiune numai două instalații care sînt încă competitive.

Datorită excedentului de capacitate de polietilenă în țările Pieții Comune, alte mari companii au adoptat măsuri similare. Astfel, compania Shell a oprit instalația de 100 000 t/an polietilenă de joasă densitate de la Antwerp—Olanda, iar compania British Petroleum a închis o instalație similară de 40 000 t/an amplasată în aceeași localitate, oportunitatea menținerii în funcțiune a instalației de 100 000 t/an, aparținînd aceleiași companii și amplasată la Grangemouth, în Anglia, fiind în discuție. În vederea menținerii ei în funcțiune compania British Petroleum preconizează închiderea unei instalații de 130 000 t/an amplasată în Lavera în Franța.

Compania italiană Montedison a oprit întregul complex petrochimic de la Brindi cu circa 3 000 muncitori. Compania vest-germană Wacker Chemie intenționează să închidă instalația de policlorură de vinil de 170 000 t/an de la Köln, precum și pe cea de 15 000 t/an de la Burghausen.

Compania spaniolă de fibre celulozice Sniace care încearcă să-și rentabilizeze producția își modernizează parțial capacitățile de producție existente, dezafectîndu-le pe cele ce nu mai prezintă eficiență, situație în care își va reduce numărul muncitorilor de la 2 100 la 1 300. Compania vest-gernană, BASF a anunțat închiderea unei instalații de 100 000 t/an polietilenă de joasă densitate, la care este asociată cu compania Deutsch-Shell, întrucît în primele nouă luni ale anului 1980, pierderile provocate de funcționarea acestei instalații au depășit 100 milioane de mărci.

Compania ICI Australia și-a redus beneficiile cu 24% în perioada sept. 1980 — sept. 1981 în raport cu aceeași perioadă a anului anterior, deși volumul vînzărilor a marcat o ușoară creștere.

În Canada compania Alberta-Natural-Gas a abandonat proiectele de construire și punere în funcțiune pînă în anul 1984 a unei instalații de metanol cu o capacitate de producție de 680 000 t/an și a unei instalații de metil-*terț*-butileter cu o capacitate de producție de 475 000 t/an.

În Olanda, în cursul anului 1982 se întrevede restrîngerea activității industriei petrochimice care va duce la reducerea a minimum 8 000 locuri de muncă, cu toate implicațiile sociale pe care le aduce această măsură.

În Japonia, producția de rășini sintetice a stagnat în prima jumătate a anului fiscal 1981 odată cu producția principalelor produse petrochimice. Exportul de rășini sintetice a cunoscut în aceeași perioadă o ușoară redresare datorită în principal deprecierii yenului.

În tabelul 1 se indică evoluția producției, a consumului intern și a exportului pentru principalele grupe de produse petrochimice în anii fiscali 1980 și 1981.

Cifrele prezentate, publicate de autoritățile japoneze de stat, nu necesită nici un fel de comentariu. Ceea ce însă trebuie subliniat este faptul că procesul de recesiune nu se limitează numai în industria petrochimică, ea avînd implicații și în celelalte subramuri ale industriei chimice. Astfel, stagnarea din

Tabelul 1

	Anul fiscal 1980	Anul fiscal 1981
Prodcția de etilenă, mii t	3 872	3 770
— indice de modificare față de anul anterior	—20,0%	—2,6%
Rășini sintetice consum intern, mii t	4 515	4 320
— indice de modificare față de anul anterior	—18,5%	—4,3%
— export, mii t	449	432
— indice de modificare față de anul anterior	—16,5%	—3,8
Intermediari pentru fibre sintetice consum intern, mii t	1 520	1 514
— indice de modificare față de anul anterior	— 2,3%	—0,4%
— export, mii t	301	273
— indice de modificare față de anul anterior	—24,0%	—9,3%
Cauciuc sintetic, consum intern, mii t.	764	765
— indice de modificare față de anul anterior	— 3,7%	0,1%
— export, mii t	227	227
— indice de modificare față de anul anterior	—11,5%	0,0%

petrochimie are repercusiuni și în industria chimică anorganică. Ca exemplu, se citează producătorii de produse clorosodice din S.U.A. care din cauza reducerii volumului desfacerii simultan cu creșterea costurilor (determinată atît de funcționarea instalațiilor sub capacitatea nominală, cît și de creșterea continuă a prețului energiei electrice) au fost constrînși, pentru a supraviețui, să ridice în acest an prețul de vînzare al clorului și al sodei.

În general prețul la clor a crescut în medie cu 25 dolari/t, iar al sodei caustice lichide cu 30 dolari/t. Aceasta în pofida faptului că scăderea consumului de compuși organici clorurați a determinat în ultimele luni ale anului trecut o scădere a prețului acestora. Astfel, prețul clorurii de vinil monomer a scăzut de la 440 dolari/t la 374 dolari/t fără să se întrevadă în viitorul apropiat o redresare a acestuia, situație în care multe instalații în funcțiune urmînd să fie închise.

Dintr-un studiu efectuat de Asociația industriei chimice din S.U.A. cu privire la evoluția acestei ramuri industriale în anul 1982, se desprind următoarele aspecte:

— Costul materiilor prime necesare industriei chimice va spori în anul 1982 în medie cu circa 9,5% față de nivelul prețurilor din anul 1981.

— Combustibilii și energia electrică vor spori în anul 1982 în medie cu 13% față de anul 1981, indice ce se situează la același nivel cu cel mediu realizat în ultimii 15 ani.

— Investițiile specifice vor crește în anul 1982 în medie cu 10% față de anul 1981, indice ce este apreciat a fi mai mic decît cel realizat în anii anteriori.

— Din totalul investițiilor ce se vor cheltui în industria chimică din S.U.A. în anul 1982, 48% sînt afectate realizării unor noi instalații, 12% pentru reducerea poluării mediului înconjurător, iar restul de 40% pentru modernizarea instalațiilor existente.

Exportul de produse chimice se apreciază că va crește în anul 1982 cu 10% față de anul 1981, cînd a crescut cu numai 2% față de anul 1980. Creșterea exportului cu 10% în 1982

se înscrie sub indicele mediu de creștere anuală a exportului de produse chimice din S.U.A. din ultimii cinci ani și care a fost de 16,3%.

— Gradul de utilizare al capacităților de producție din industria chimică se apreciază că va atinge în anul 1982 79%, ceea ce reprezintă un aspect pozitiv față de anul 1981 cînd a fost de numai 77% deși el se situează sub media atinsă în anii '70 și anume de 80%.

— Numărul de salariați din industria chimică din S.U.A. se apreciază că va crește în acest an cu 2%, după ce el a rămas constant în ultimii ani la 1,1 mil.

Procesul de stagnare a industriei chimice din principalele țări capitaliste industrializate se reflectă și în activitatea firmelor de engineering. Dintr-un studiu efectuat în Anglia privind activitatea principalelor zece companii de engineering pentru industria chimică rezultă că beneficiul acestora a scăzut de la 6,6% în anul 1977/78 la 3,5% în anul 1979/80, deși activitatea acestora se desfășoară mai mult în străinătate. Toate aceste aspecte au determinat elaborarea unor măsuri de redresare. În cadrul acestora trebuie menționat și simpozionul organizat de către Societatea industriei chimice din Anglia ținut la Londra la sfîrșitul anului 1981 cu tema: "Restructurare pentru rentabilizare" în care dificultățile prin care trece industria chimică și îndeosebi industria petrochimică au fost amplu dezbătute.

Cîteva concluzii ale acestor dezbateri sînt util să fie subliniate. Astfel, compania ICI, din analiza pe care a efectuat-o a ajuns la concluzia că nici o companie vest-europeană nu este satisfăcută de eficiența obținută de instalațiile petrochimice, de polimeri și fibre sintetice. Astfel, din calculele făcute a rezultat că industria vest-europeană pierde lunar numai la producția a cinci principali polimeri (polietilena de joasă densitate, polietilena de înaltă densitate, polipropilena, polistirenul și policlorura de vinil) nu mai puțin de 100 mil. lire, această situație neprevăzîndu-se a fi ameliorată mai devreme de anul 1986. Pierderi masive se înregistrează și în industria petrochimică și în cea a fibrelor sintetice din țările vest-europene. Nici în aceste subramuri nu se întrevăd ameliorări cu atît mai mult cu cît în cursul acestui deceniu se prevăd a fi puse în funcțiune noi capacități în țările Orientului Mijlociu unde existența din abundență a unor materii prime ieftine va permite obținerea acelorași produse la costuri substanțial mai reduse.

Principala cauză a acestor dificultăți este, după părerea experților britanici, contrastul ce s-a creat în deceniul trecut între creșterea lentă a consumului și superinvestițiile efectuate de marile companii vest-europene în vederea unor cîștiguri cît mai mari. Din lucrările publicate rezultă că euforia pe care au manifestat-o companiile vest-europene în deceniul '70 ca urmare a creșterii consumului de materiale plastice și fibre sintetice în medie cu 15% în deceniul '60 a dus la o supracapacitate actuală uriașă care nu va fi lichidată nici în deceniul '80.

În 1980, consumul țărilor vest-europene, inclusiv exportul la principalele produse petrochimice în comparație cu capacitățile de producție instalate este dat în tabelul 2.

Tabelul 2

	Consumul vest-european	Capacitatea instalației
Etilenă, mil. t	11	15
Intermediari pentru fibre poliamidice, mil. t.	1,095	1,760
Oxid de etilenă și derivați, mil. t	0,540	0,810
Polipropilenă, mil. t	1,385	1,860
Polietilenă de joasă densitate, mil. t	4,420	5,400

În anul 1981 situația a devenit și mai critică întrucît consumul total al polimerilor în țările vest-europene a scăzut în continuare cu 10—20%.

Măsuri unitare de redresare a producției de polimeri sînt foarte greu de luat, în țările vest-europene numărul producătorilor de produse petrochimice și de polimeri fiind relativ mare, iar condițiile de lucru și tehnologiile folosite destul de diversificate. În tabelul 3 se indică numărul companiilor producătoare din țările vest-europene și volumul mediu al producției pe producător.

Tabelul 3

	Număr de producători	Producția medie, t
Etilenă	30	365 000
Polietilenă de joasă densitate	23	185 000
Policlorură de vinil	26	150 000
Etilenoxid și derivați	64	8 400

Datorită acestei situații o primă soluție de redresare a industriei petrochimice vest-europene pare a fi creșterea prețurilor de livrare a produselor, soluție ce prezintă ca principal dezavantaj faptul că aceasta va crea presiuni pentru reducerea în continuare a indicelui de utilizare a capacităților existente (cu creșterea inerentă costurilor). De altfel, părerea experților britanici este că industria petrochimică poate influența în foarte mică măsură creșterea consumului de produse petrochimice. Principala pîrghie de redresare trebuie găsită tot în industria petrochimică unde trebuie pe toate căile să se reducă costurile, iar instalațiile nerentabile să se închidă, așa cum s-a arătat în exemplele anterioare. De altfel, o altă soluție propusă de aceiași experți formulată îndeajuns de plastic este „dărîmă și reconstruiește" și constă din înlocuirea instalațiilor ineficiente cu altele care să asigure o eficiență certă cel puțin pe durata de amortizare a instalațiilor.

Pe linia reducerii costurilor generate de necesitatea redresării actualei situații, exemplele au și început să apară, ele trebuind considerate a fi doar un început.

Astfel, îmbunătățirea termoizolației la reactoare, coloane, schimbătoare de căldură, pompe, a permis companiei americane Cyanamid să reducă în perioada 1972—1980 consumurile energetice cu 30%, caloriile recuperate asigurînd 90% din necesarul de căldură al halelor industriale pe timpul iernii. Compania Dow Chemical a reușit să-și reducă în aceeași perioadă necesarul energetic cu 20%. În anul 1979, compania vest-germană BASF a pus la punct o nouă calitate de polistiren expandat care reduce consumul specific de energie cu 40%. Aplicat la întregul consum de polistiren expandat al R. F. Germaniei pentru ambalaje de 40 000 t/an acest procedeu poate reduce de exemplu consumul de gaze naturale cu 40 000 m³.

Compania franceză Rhône-Poulenc a pus la punct un nou procedeu de obținere a policlorurii de vinil prin polimerizare în masă care permite reducerea consumului de energie cu 50%. În contrast cu situația industriei chimice și petrochimice din țările capitaliste industrializate, în țările arabe din Orientul Mijlociu are loc în acest deceniu o puternică dezvoltare a industriei petrochimice. Astfel, în Arabia Saudită producția de etilenă se prevede a atinge în anul 1985 1 605 000 t/an, cea de polietilenă de înaltă densitate 160 000 t/an, cea de polietilenă de joasă densitate 670000 t, cea de etilenglicol 520000 t, cea de stiren 295 000 t, cea de alcool etilic 281 000 t/an, cea de metanol 1 250 000 t/an și cea de uree 858 000 t/an. Aceste capacități reprezintă în raport cu producția mondială a produselor respective o pondere de 1—2,5%, cu excepția etilenglicolului (7,2%), a etanolului (7%) și a metanolului (8,5%). Cea mai mare parte a producției realizate urmează să fie destinată exportului. Principalii importatori se prevăd a fi Japonia și S.U.A., fiecare cu cîte 20% din volumul total al exportului Saudit, Europa 22%, iar restul de 38% pentru restul lumii.

Pe ansamblul ţărilor arabe din Orientul Mijlociu prevederile de dezvoltare a industriei chimice şi petrochimice sînt şi mai mari, aşa cum rezultă din tabelul 4.

Tabelul 4

Produse, t	Capacităţi în funcţiune	Capacităţi în construcţie	Prevăzute suplimentar pînă în 1990
Etilenă	429 000	980 000	3 130 000
Butadienă	—	25 000	38 000
Cumen	—	150 000	50 000
Etilenglicol	—	—	765 000
Metanol	505 000	—	2 092 000
Benzen	160 000	360 000	680 000
Paraxilen	44 000	120 000	481 000
Stiren	30 000	100 000	1 180 000
Clorură de vinil	266 000	297 000	575 000
Ciclohexan	—	—	300 000
Polietilenă de joasă densitate	204 000	430 000	1 200 000
Polietilenă de înaltă densitate	30 000	60 000	390 000
Polipropilenă	—	60 000	170 000
Polistiren	24 000	—	160 000
Policlorură de vinil	255 000	290 000	270 000

Din analiza cifrelor prezentate, chiar dacă cele prevăzute în ultima coloană constituie o variantă prea optimistă, rezultă că industria petrochimică marchează în actualul deceniu o tendinţă de mutare din ţările puternic industrializate, deţinătoare de tehnologii, către zonele neindustrializate, deţinătoare însă de materii prime abundente şi care se extrag cu costuri foarte reduse. În această acţiune de industrializare rapidă a ţărilor arabe din Orientul Mijlociu sînt antrenate numeroase companii petrochimice şi de engineering din ţările capitaliste industrializate, care şi-au deplasat activitatea în această zonă. În tabelul 4, trebuie adăugate şi alte numeroase instalaţii de produse chimice, ca: amoniac, uree, clor, clorură de potasiu, acid fosforic, medicamente, fungicide pentaoxid de fosfor, acid sulfuric, fluorură de aluminiu etc.

ECN nr. 1004, 1009, 1010 1012/1981. Hydroc. Proc. nr. 11982.

M.L.

Prognoză privind consumul mondial de energie

Datorită importanţei pe care o prezintă energia în viaţa de fiecare zi a întregii populaţii a Terei, în acest domeniu în ultimii ani s-au efectuat cel mai mare număr de studii de prognoză: dintre acestea, pe măsura trecerii timpului, unele s-au confirmat, în timp ce altele nu. O singură concluzie care se desprinde din toate prognozele efectuate în anii trecuţi a fost confirmată şi anume aceea că omenirea consumă tot mai puţin ţiţei. Dintr-un studiu efectuat în S.U.A. cu privire la consumul mondial de energie pînă în anul 2 000 se desprind următoarele aspecte:

— Consumul de ţiţei al Statelor Unite a scăzut de la 17 mil. barili/zi în anul 1980 la 16,1 mil. barili/zi în anul 1981 şi se apreciază că va scădea în continuare pînă la 15,5 mil. barili/zi în anul 1990. În ultimul deceniu al acestui secol se apreciază că el va creşte uşor ajungînd la nivelul anului 2 000 la 16,3 mil. barili/zi, consum similar celui realizat la sfîrşitul anului 1980. Ca urmare a restrîngerii consumului se apreciază că şi volumul ţiţeiului importat de către S.U.A. se va reduce de la 6,2 mil. barili/zi în 1980 şi respectiv 5,2 mil. barili/zi în 1981 la 4,9 mil. barili/zi în 1990, urmînd să revină la 5,8 mil. barili/zi în anul 2000.

— Ca urmare a reducerii consumului de ţiţei, ponderea acestuia în consumul total de materii prime energetice al S.U.A. se apreciază că va scădea de la 45% în 1980 la 34% în anul 2000, ţiţeiul fiind înlocuit cu alte resurse. Această tendinţă se reflectă şi în ponderea ţiţeiului importat faţă de cantitatea necesară totală de ţiţei. Astfel, în timp ce în anul 1980 ponderea ţiţeiului importat era de 37% din necesarul total, iar în anul 1981 de 32%, în 1990 nu va depăşi 30%.

Pe ansamblul ţărilor capitaliste studiul de prognoză menţionat subliniază o scădere a consumului de ţiţei de la 51,7 mil. de barili/zi în anul 1979, la 48,9 mil. barili/zi în anul 1980, iar în continuare prevede o creştere lentă cu o medie anuală de 1%, situaţie în care în anul 2 000, consumul acestora nu va depăşi 59,8 mil. barili/zi. Producţia de ţiţei a ţărilor membre OPEC care a scăzut de la 30,8 mil. barili/zi în anul 1979 la 26,8 mil. barili/zi în anul 1980 şi respectiv 22,5 mil. barili/zi în anul 1981, se prevede a atinge 23 mil. barili/zi în anul 1990 şi respectiv 28 mil. barili/zi în anul 2 000.

În ceea ce priveşte evoluţia preţului ţiţeiului, care în prezent este într-o uşoară scădere, şi pentru care este cel mai dificil de determinat o prognoză, în studiul menţionat se apreciază că el va creşte cu o rată de 2—3% anual peste rata de inflaţie mondială, pînă la sfîrşitul secolului.

Din studiu se desprinde de asemenea faptul că indicele de creştere al consumului total de energie va fi mai redus în anii care urmează în comparaţie cu anii anteriori.

Astfel, consumul total de energie în S.U.A. care a cunoscut un indice mediu anual de peste 4% în perioada 1960—1973, va cunoaşte în perioada 1981—2000 un indice mediu anual de creştere de numai 1,25%. Consumul de produse petroliere care a atins 18,8 mil. barili/zi în anul 1978 şi respectiv 17 mil. barili/zi în 1980, se va reduce la 15,5 mil. barili/zi în anul 1990 şi se apreciază că va creşte la 16,3 mil. barili/zi în anul 2000 respectiv sub nivelul consumului din anul 1980.

Consumul de benzină, de asemenea, se va reduce de la nivelul de 7,6 mil. barili/zi în anul 1978 cu un indice mediu anual de reducere de 2% pînă în anul 2 000 ca urmare a îmbunătăţirii randamentelor autovehiculelor. Ca urmare consumul de benzină din S.U.A. din anul 2000 se prevede a nu depăşi 60% din consumul anului 1978. Consumul de hidrocarburi lichide pentru uz casnic se prevede a suferi numai o mică reducere de la 10,8 mil. barili/zi în anul 1978 la 10,5 mil. barili/zi în anul 2000 datorită necesităţii folosirii unor instalaţii termice mici, pe amplasamente relativ izolate, în care transportul cărbunelui devine ineficient. Consumul de cărbune inclusiv importul va cunoaşte în schimb o creştere medie anuală de 4% respectiv de la 800 mil. t în anul 1980 la 1,2 mrd. t în 1990 şi respectiv 1,7 mrd. t în anul 2000. Exportul de cărbune se va dubla, de la 90 mil. t în 1980 la 150 mil. t în 1990 şi respectiv peste 200 mil. t în anul 2000. În consumul casnic ponderea cărbunelui va creşte de la 20% în 1980 la 26% în 1990 şi respectiv 32% în anul 2000.

Consumul de gaze naturale se prevede a descreşte uşor (cu circa 12% în perioada 1980—2000).

Producţia de energie nucleară se prevede a creşte cu un indice mediu anual de 10,5 în deceniul '80 şi cu un indice mediu anual de numai 3,5% în deceniul '90.

Combustibilii sintetici se prevede că nu vor creşte cu indici semnificativi în deceniul '80.

Pe ansamblul ţărilor capitaliste se apreciază că pînă în anul 2000 consumul de energie va creşte cu un indice mediu anual de 2,5%. Ponderea ţiţeiului în totalul resurselor energetice ale acestor ţări se va reduce de la peste 50% cît era în 1980 la sub 40% în anul 2000.

Producţia de cărbuni va cunoaşte un indice mediu anual de creştere de 4%, iar ponderea gazelor naturale în consumul total de resurse energetice al acestor ţări se va menţine constant ca urmare a restrîngerii consumului în unele ţări şi extinderii lui în altele.

Într-o altă prognoză efectuată în Olanda şi prezentată la cel de-al doilea Congres mondial al energiei se fac următoarele estimări privind producţia mondială de energie pe resurse, exprimată în mil. barili/zi ţiţei echivalent.

Tabelul 1

	1979	1985	2000	2020
Ţiţei	65	60	55	46
Gaze naturale	25	40	70	54
Cărbuni	38	46	86	130
Energie nucleară	4,5	8	20	70
Energie hidraulică	6	8	16	35
Resurse neconvenţionale de hidrocarburi	0	0	4	14
Resurse regenerabile (energie solară, geotermică, biomasă)	13	15	25	44

Din examinarea tabelului 1 rezultă în mod evident că locul întîi printre resursele energetice pe care îl deţinea şi continuă să îl deţină ţiţeiul pînă în anul 1985, va fi cedat apoi cărbunelui care în prezent ocupă locul al doilea ca pondere. În ceea ce priveşte gazele naturale care în prezent ocupă locul al treilea printre resursele mondiale de energie care se consumă anual, va trece pe locul al doilea spre sfîrşitul acestui veac după care va trece din nou pe locul al treilea cedînd locul al doilea energiei nucleare.

Hydroc. Proc. 12/1981. M.L.

Unele tendinţe în industria de materiale plastice

În Cehoslovacia, producţia de materiale plastice a crescut în perioada 1975—1980 de peste trei ori. În tabelul 1 se indică pentru principalele materiale plastice dinamica producţiei în perioada 1975—1980, precum şi previziunile pentru anul 1985 în mii t.

Din examinarea tabelului 1 rezultă că polietilena de joasă presiune şi polipropilena vor cunoaşte în actualul plan cincinal cei mai mari indici de creştere a producţiei. De asemenea, se prevede ca aproximativ o treime din producţie să fie destinată în anul 1985 exportului, iar importul de materiale plastice care atingea în anul 1975 83 500 t şi în anul 1979 29 700 t, să fie practic redus total.

În Iugoslavia în perioada 1976—1980 producţia de materiale plastice a cunoscut un indice mediu anual de creştere de 13,9%. Pe perioada 1981—1985 indicele mediu anual de creştere a producţiei de materiale plastice se prevede a fi de 9%, producţia de materiale plastice a anului 1985 urmînd să atingă 660 000 t. Industria de prelucrare a materialelor plastice se prevede a atinge în anul 1985 o capacitate totală de 728 000 t. Consumul de materiale plastice al Iugoslaviei a atins în anul 1980 600 000 t din care 200 000 t au fost asigurate din import, Repartiţia consumului pe principalii consumatori a fost următoarea, %:

— ambalaje, 31,4
— materiale de construcţie, 29,4
— utilizări în industrie, 23,0
— bunuri de consum, 8,7
— acoperiri de cabluri, 4,6
— utilizări în agricultură, 2,9

Dintr-un studiu privind evoluţia capacităţilor de producţie şi a consumului de materiale plastice în ţările nesocialiste pe perioada 1979—1981, precum şi prevederile pentru anul 1985 exprimate în mil. t şi redate în tabelul 2 rezultă indicele redus de utilizare a capacităţilor de producţie existente, determinat în principal de creşterea preţului ţiţeiului şi respectiv de influenţa acestui fenomen în creşterea costurilor de producţie ale polimerilor, care au generat o restrîngere a utilizării acestora. Un exemplu elocvent în acest sens îl constituie evoluţia consumului de materiale plastice în Anglia în anii 1979—1980, în mii t (tabelul 3).

Tabelul 1

	1975	1980	1985	1985/1980 în %
Total producţie	187,3	586	690	17,7
din care:				
poliolefine	61,9	338	406	20,1
din care:				
— polietilenă de înaltă presiune	30,6	152	157	3,3
— polipropilenă	31,3	112	154	38,0
— polietilenă de joasă presiune	—	74	95	28,4
— policlorură de vinil şi copolimeri	82,9	187	215	15,9
— polistiren	42,6	61	69	13,1

Tabelul 3

	1979	1980
— Total consum	2372	1955
din care:		
— polietilenă de joasă presiune	502	415
— policlorură de vinil	448	351
— polipropilenă	246	205
— polietilenă de joasă presiune	176	160
— polistiren	166	131
— răşini ureo formaldehidice	137	120
— răşini fenolice	80	60
— răşini poliesterice	61	45
— răşini ABS	59	43
— răşini acrilice	27	23
— răşini poliamidice	21	17
— folii poliesterice	21	17
— răşini epoxidice	15	13
— răşini acetalice	8	6

Tabelul 2

	1979		1980		1981		1985	
	Capacitate	Consum	Capacitate	Consum	Capacitate	Consum	Capacitate	Consum
Total materiale plastice	39,69	31,50	41,96	25,18	43,32	32,82	51,57	43,39
din care:								
— polietilenă de joasă presiune	11,57	9,34	12,29	9,16	12,84	9,98	15,57	13,02
— policlorură de vinil	10,34	8,71	11,07	8,17	11,43	9,07	13,43	11,02
— polietilenă de înaltă presiune	5,76	4,63	5,94	4,17	6,21	4,85	7,67	6,90
— polipropilenă	5,31	4,04	5,81	3,67	5,94	4,26	7,12	6,31
— polistiren	6,71	4,78	6,85	4,29	6,90	4,65	7,58	5,97

Pe ansamblu, consumul Angliei de materiale plastice a scăzut în anul 1980 cu circa 17,5% faţă de anul 1979, iar în anul 1981, conform unor date preliminare această tendinţă se menţine. Prognozele sînt însă mai optimiste pentru perioada 1983—1985 cînd se apreciază că consumul total de materiale plastice va atinge nivelul realizat la sfîrşitul deceniului trecut.

Chem. Techn. nr. 2—1982. M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu de fabricare a hidrazinei

Hidrazina — $(NH_2)_2$ — este utilizată în multe scopuri, cel mai frecvent fiind în sinteza produselor agrochimice; de asemenea, se utilizează pentru fabricarea agenților de expandare din industria materialelor plastice și cauciucului și la prepararea substanțelor chimice fine și a produselor farmaceutice. Convențional, hidrazina se prepară prin sinteza Raschig sau o variantă a ei. Reacția generală care are loc în soluție apoasă este: $2NH_3 + NaOCl \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$.

Produits Chimiques Uzine Kuhlmann (PCUK) din Franța a pus la punct un procedeu nou de fabricare a hidrazinei. Acesta utilizează ca materii prime amoniacul și metiletilcetona. Acestea reacționează trecînd printr-un aminoalcool și un compus iminic pentru a da un compus care conține un inel oxaziridinic. Reacția cu încă o moleculă de amoniac deschide inelul pentru a forma o hidrazonă care reacționează cu încă o moleculă de metiletilcetonă pentru a da o azină. Prin hidroliză, azina produce hidrazină și generează cetonă, care este reciclată.

Avantajele acestui procedeu nou constau în randamentul produsului și economia de energie. O instalație care lucrează după procedeul Raschig are un randament de aproximativ 70% și un consum de energie de aproximativ 504 000 kcal/kg produs. În procedeul PCUK randamentul este de 90% și consumul de energie de aproximativ 176 400 kcal/kg.

Nitrogen, nr. 135, ian—febr. 1982, p. 39

L.B.

Utilizarea acidului fosforic

Producerea uleiurilor vegetale este o industrie importantă, iar uleiul de palmier va atinge în 1985 o producție mondială de 6 mil. t, care va reprezenta aproximativ 14,5% din producția mondială de uleiuri vegetale și grăsimi. Înainte de a putea fi utilizat, uleiul de palmier trebuie să fie rafinat. Rafinarea se face prin procedee chimice sau fizice. Rafinarea chimică cuprinde: degumarea, neutralizarea, spălarea cu apă, albirea, filtrarea și dezodorizarea cu abur. Degumarea uleiului de palmier — îndepărtarea gumelor conținute în uleiul brut — nu este o treaptă esențială, dar are unele avantaje. De exemplu, îndepărtează unele impurități și previne formarea emulsiilor pentru a îmbunătăți calitatea produsului finit și a reduce pierderile de ulei în timpul prelucrării ulterioare. Acidul fosforic este utilizat în această treaptă de prelucrare.

În rafinarea fizică, care cuprinde 4 trepte, degumarea, albirea, filtrarea și distilarea cu abur, de asemenea în faza de degumare se utilizează acid fosforic.

În ambele cazuri se utilizează 0,06—0,15% acid fosforic pentru degumare.

Phosphorus and Potassium nr. 116, nov.—dec. 1981, p. 36

L.B.

Îngrășăminte fluide

Producerea și utilizarea îngrășămintelor fluide sînt în prezent bine stabilite în unele țări din lume, deoarece acestea au o serie de avantaje față de compușii convenționali solizi. De exemplu, de obicei se produc din materiale mai ieftine, fluidele pot fi aplicate cu mai multă exactitate decît solidele și este mai ușor să se încorporeze microelemente sau pesticide și, de asemenea, sînt mai ușor de manipulat decît materialele solide. Dezavantajul principal al fluidelor constă în necesitatea de echipament adecvat de depozitare și manipulare.

Îngrășămintele fluide pot fi de două tipuri: soluții și suspensii. Suspensiile au toate avantajele îngrășămintelor fluide și în plus pot fi fabricate din materiale mai puțin pure și mai ieftine; de asemenea, este posibil să se obțină produse cu analiză superioară și să se încorporeze cantități mai mari de microelemente și de pesticide.

Tennessee Vally Authority (TVA) din S.U.A. a pus la punct un procedeu continuu de fabricare a suspensiilor de îngrășăminte.

Cînd suspensiile sînt manipulate pe vreme rece, se poate atinge punctul de solidificare din cauza creșterii viscozității. TVA a studiat metode de scădere a temperaturii de solidificare și a viscozității la temperaturi scăzute. Deși diluarea la 36% P_2O_5 s-a observat că scade temperatura de solidificare de $-12°$ pînă la $-6,7°C$ și de la $-18°$ pînă la $-12°C$, adăugarea de polifosfat de amoniu sau de sulfat de amoniu s-a găsit a fi mai avantajoasă.

În prezent, TVA a pus la punct o nouă suspensie 9—32—0, care poate fi aplicată la temperaturi de $-18°C$ sau mai scăzute. Aproximativ 26% din conținutul de P_2O_5 al suspensiei este sub formă de polifosfat. Polifosfatul s-a obținut din acid fosforic de cale umedă în loc de acid superfosforic.

Phosphorus and Potassium, nr. 117, ian—febr. 1982, p. 38.

L.B.

O nouă metodă de spălare a fosfogipsului

La instalația Almalyk din Uzbekistan s-a introdus o metodă nouă de spălare a fosfogipsului, care va îmbunătăți producția de acid fosforic. Prin noua metodă se obține o economie importantă de apă de recirculare și astfel este necesară mai puțină căldură. Calitatea apelor de spălare s-a îmbunătățit și s-a estimat că se vor obține mari economii la producerea acidului fosforic. Instalația Almalyk constă din două complexe de îngrășăminte și două instalații de acid fosforic.

Phosphorus and Potassium nr. 117, ian—febr. 1982, p. 14.

L.B.

Este oare etilena de neînlocuit?

Creșterea prețului țițeiului și a produselor derivate în ultimul deceniu a dus la o nouă orientare a cercetătorilor din domeniul industriei petrochimice spre alte materii prime mai ieftine și mai ușor accesibile. Rezultatele acestor eforturi au și început să se întrevadă, în literatura de specialitate apărînd noi procedee axate în principal pe înlocuirea etilenei, produsul petrochimic cel mai reprezentativ.

În sprijinul acestei afirmații trebuie menționat faptul că în perioada 1971—1981 prețul etilenei a crescut pe piața nord-americană de la 90 la 630 $/t, iar pe piața vest-europeană de la 95 la 750 $/t în aceeași perioadă. În această conjunctură care a stimulat puternic activitatea de cercetare pe linia înlocuirii acesteia s-au pus la punct o serie de procedee noi care folosesc în condiții de eficiență sporită gazul de sinteză ce poate fi obținut atît din gaze naturale, cît și din cărbune.

Valorificarea superioară a gazelor de sinteză va fi exemplificată în această notă prin două exemple, și anume: prin realizarea unui procedeu de obținere a acetatului de vinil și a anhidridei acetice, precum și printr-un procedeu de obținere a acizilor alifatici inferiori.

În ceea ce privește acetatul de vinil, el a fost realizat pînă în anii '50 prin adiția acidului acetic la acetilenă. Acest procedeu, foarte simplu de altfel, prezintă marele dezavantaj că materiile prime erau mari consumatoare de energie (acetilena din carbid). Ca urmare în anii '50 s-a trecut la obținerea acetilenei prin piroliza metanului (procedeul BASF) și s-au pus la punct procedee de hidratare directă a etilenei la etanol (procedeul Shell) pentru obținerea în continuare de acid acetic prin oxidarea etanolului. De asemenea, tot în această perioadă s-a pus la punct și procedeul Celanese de oxidare a butanilor la acid acetic. Cu toate aceste progrese, în anul 1960, majoritatea producției mondiale de acetat de vinil se realiza din acetilenă și acid acetic.

În deceniul '60 au apărut noi procedee axate pe folosirea unor materii prime care implicau consumuri energetice mai reduse, Printre acestea sînt de menționat procedeul Wacker de fabricare a acidu-

lui acetic prin oxidarea directă a etilenei la acetaldehidă, precum și procedeul Bayer de obținere a acetatului de vinil din etilenă și acid acetic. Aceste procedee au fost rapid industrializate în instalații cu capacități de producție unitare, chiar peste 400 000 t/an acetat de vinil, în asemenea proporții, încît la sfîrșitul anilor '60, acetatul de vinil a devenit etilenodependent.

În anii '70 au apărut noi tehnologii care au afectat serios evoluția fabricației acetatului de vinil, și anume: procedeul ICI de joasă presiune pentru sinteza metanolului și procedeul Monsanto pentru carbonilarea metanolului la acid acetic. În noile condiții, dependența acetatului de vinil de etilenă se restrîngea la circa jumătate din cea a anilor '60. Cercetările inițiate de compania nord-americană Halcon permit să se considere că în deceniul '80, acetatul de vinil renunță complet la etilenă, înlocuind-o în întregime cu gaz de sinteză.

În cadrul acestei acțiuni trebuie menționat un procedeu nou de fabricare a anhidridei acetice care constă din tratarea acetatului de metil cu oxid de carbon. Jumătate din cantitatea de anhidridă acetică rezultată este tratată cu metanol pentru a obține acetat de metil și apă, așa încît pe ansamblu din metanol și oxid de carbon rezultă anhidridă acetică și apă. Metanolul fiind obținut din gaze de sinteză se poate afirma că anhidrida acetică se obține integral din gaze de sinteză.

În anul 1983, o instalație ce folosește ca materie primă pentru gazele de sinteză cărbunele va fi pusă în funcțiune la Kingsport, S.U.A., cu o capacitate de producție de 220 000 t/an anhidridă acetică.

Un alt procedeu, tot al companiei Halcon care duce în final la obținerea acetatului de vinil constă din următoarele faze:

— esterificarea metanolului cu acid acetic cu obținerea acetatului de metil;

— tratarea acetatului de metil cu oxid de carbon și hidrogen cu formare de etilidendiacetat și de acid acetic;

— cracarea etilidendiacetatului la acetat de vinil și acid acetic. Acidul acetic care rezultă de la fazele doi și trei, este reciclat la prima fază, așa încît pe ansamblu, metanolul cu oxid de carbon și hidrogen, formează acetat de vinil și apă. Cea mai dificilă fază din proces este carbonilarea acetatului de metil pentru formarea etilidendiacetatului.

Procedeul descris prezintă după afirmațiile autorilor următoarele avantaje:

— nu necesită etilenă;

— nu necesită o instalație separată de acid acetic;

— nu rezultă din proces subproduse.

Pentru obținerea a 250 000 t/an acetat de vinil monomer sînt necesare 535 000 Nm^3 de oxid de carbon și 270 000 Nm^3 hidrogen zilnic.

Procedeul poate fi integrat și cu o instalație de metanol care permite ieftinirea gazelor de sinteză necesare obținerii acetatului de vinil.

Desigur acetatul de vinil nu este cel mai mare consumator de etilenă dar figurează printre principalii consumatori, după polietilenă și policlorură de vinil, așa încît trecerea lui în viitor pe gaze de sinteză reprezintă în fapt o restrîngere a consumului de fracțiuni petroliere pentru etilenă.

Un alt exemplu de valorificare superioară a gazului de sinteză îl constituie un nou procedeu de preparare a acizilor alifatici inferiori.

Acizii alifatici inferiori sînt utilizați pe scară tot mai largă ca intermediari, solvenți, agenți de acidulare și de conservare, precum și la fabricarea de lubrefianți sintetici și a acetatului de vinil. Ei se obțin industrial prin carbonilarea metanolului și oxosinteză sau prin oxidarea butanului sau a acetaldehidei.

Un grup de cercetători aparținînd companiei nord-americane Texaco a pus la punct pe scară de laborator un nou procedeu pentru obținerea acizilor alifatici inferiori pornind de la gazul de sinteză în prezența unor catalizatori solubili de rodiu sau ruteniu și a unui promotor pe bază de iod. Prima treaptă de sinteză, devenită de mulți ani convențională, este obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului. Acidul acetic tratat cu gaz de sinteză la temperatura de 220°C și la presiunea inițială a acestora de 272 at duce la un grad de conversie al acidului acetic de pînă la 96% cu formare în principal de acid propinic, acid butiric și mici cantități de acid valeric.

Gradul de conversie cel mai mare la acidul propionic, și anume de 45% se obține folosind bioxidul de ruteniu drept catalizator și ioduri de alchil drept promotori.

În cazul folosirii de catalizatori pe bază de oxizi de rodiu și a iodurilor de alchil drept promotori, gradul de conversie a acidului acetic este de 46% iar selectivitatea la acid propionic de 97%.

Catalizatorii de paladiu și de nichel utilizați au dus la randamente mult mai mici.

Din numeroasele încercări de laborator privind stabilirea parametrilor optimi a rezultat că temperatura de lucru este de 200°C și presiunea de circa 400 at.

Pe baza datelor de laborator s-a proiectat o instalație-pilot în care acidul acetic în amestec cu soluția de catalizator recirculat și de promotor este introdus într-un reactor sub presiune, prevăzut cu dispozitiv de amestecare, în care se introduce și gazul de sinteză. Reactorul este adus la temperatura de 220°C, iar presiunea din reactor la 400 at. După circa două ore gradul de conversie a acidului acetic este de circa 22%. Produsele de reacție sînt trecute din reactor într-un separator gaz-lichid. Ca subproduse în fază gazoasă se separă în principal bioxidul de carbon și hidrocarburi C_1—C_3. Fracțiunea lichidă rezultată în separator este trimisă într-o primă coloană de distilare sub vid. În această coloană se separă acidul acetic nereacționat și apa rezultată ca subprodus, de acizii C_3—C_5. O nouă distilare permite separarea acidului acetic de apă, acidul acetic fiind reintrodus în reactor. Separat, prin distilare fracționată se separă acizii propionic, butiric și valeric.

Azeotropii posibili apă-acizi formați în timpul distilării acestor acizi pot fi sparți prin adaosul de metilciclopentan sau de izopropileter. Randamentul total în acizi propionic, butiric și valeric este de 95% față de cantitatea de acid acetic consumată. În ceea ce privește acidul propionic consumul de acid acetic este de 0,955 kg/kg. Pe lîngă kilogramul de acid propionic, rezultă 0,155 kg acizi butiric și izobutiric, 0,003 kg acizi valerici și 0,030 kg acizi superiori.

De asemenea, rezultă 0,131 kg apă, bioxid de carbon și urme de metan și etan.

Din descrierea succintă a noului procedeu rezultă că prețul de cost al acidului propionic este determinat în mod direct de prețul gazului de sinteză și al acidului acetic obținut cu ajutorul acestuia. În măsura în care gazul de sinteză realizat din cărbuni sau gaze naturale revine la costuri reduse, procedeul poate deveni atractiv.

(Hydroc. Proc. 12/1981 : 2/1982)

M.L.

• cooperare - dezvoltare

Complexul de îngrăşăminte de la Vassiliko-Cipru, care trebuia să fie gata în anul 1981, va fi terminat în toamna acestui an. Complexul va include o instalaţie de acid fosforic de 40 000 t/an P_2O_5 şi o instalaţie de 15 000 t/an NPK/MAP, ambele construite de firma Lurgi, R. F. Germania. Se va utiliza tehnologia pusă la punct de Fisons. Complexul mai include şi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 150 000 t/an, care va utiliza pirita produsă intern. Această instalaţie a fost construită de Techmashexport din U.R.S.S.

Fertilizer International, nr. 151. ian. 1982, p. 9.

L.B.

Societatea Litwin din Franţa va construi în apropiere de Moscova o instalaţie de lacuri şi răşini cu o capacitate de 10 000 t/an. Contractul are o valoare de 225 mil. FF şi se bazează pe tehnologiile puse la punct de Alsthom/Atlantique şi Kestner. Construcţia va începe în anul 1983 şi va fi terminată în anul 1986. Instalaţia de polistiren de la Omsk, livrată tot de Litwin, a intrat în funcţiune. Complexul utilizează procedeul Cosden şi va produce polistiren atît pentru scopuri obişnuite, cît şi pentru scopuri speciale.

European Chemical News, nr. 111, dec. 1981, p. 29.

L.B.

Societatea Davy Mc.Kee din Anglia va furniza detaliile tehnologice şi proiectul pentru o instalaţie de metanol de 360 mil. dolari societăţii Petroquimica Austral din Argentina. Instalaţia va fi construită la Mision, Terra del Fuego şi va converti 2 mil. m^3/zi metan uscat pur în 2000 t/zi metanol pentru industria chimică. Se vor construi, de asemenea, conducte în valoare de 4 mil. dolari, care vor transporta materia primă de la San Sebastian. Instalaţia este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1985.

European Chemical News, nr. 1011, dec. 1981, p. 28.

L.B.

În U.R.S.S. discuţiile pentru construcţia unei noi instalaţii de fibre poliesterice au intrat în stadiul final. Instalaţia va fi situată la Moghilöv şi va avea o capacitate de 28 000 t/an fibre poliesterice cu tenacitate mare. Produsele vor fi utilizate pentru fabricarea cordurilor pentru anvelope, benzilor de protecţie, benzilor de transport etc. Proiectul este evaluat la 300 mil. dolari şi pentru obţinerea lui intră în competiţie societăţile Uhde din R. F. Germania şi Marubeni din Japonia.

European Chemical News, nr. 1013, dec. 1981, p. 21.

L.B.

Societatea Chevron Chemical, o sucursală a lui Standard Oil din California, a prevăzut construcţia unei instalaţii de îngrăşăminte fosfatice, în valoare de 500 mil. dolari, aproape de Rock Springs, Wyoming. Instalaţia va utiliza fosfaţi de la minele Vernal, Utah şi sulf recuperat de la zăcămîntul de gaz Carter Creek. Construcţia va începe în octombrie anul acesta, este prevăzută să se termine în anul 1985 şi va avea o capacitate de peste 500 000 t/an îngrăşăminte fosfatice.

European Chemical News, nr. 1013, dec. 1981, p. 22.

L.B.

★

Societatea Du Pont va extinde cu 50% capacitatea de producere a alcoolului polivinilic de la Houston, pentru a face faţă cererilor crescînde. Instalaţiile noi care vor avea o capacitate de 70 000 t/an, sînt prevăzute să intre în funcţiune în anul 1984 şi vor produce răşini hidrolizate parţial. Acestea se bazează pe o tehnologie pusă la punct de Du Pont, care are îmbunătăţiri importante în ceea ce priveşte economia de energie.

European Chemical News, nr. 1013, dec. 1981, p. 22.

L.B.

În Grecia, Societatea Nitrogenous Fertilizer Industry SA a prevăzut extinderea şi modernizarea complexului de îngrăşăminte de la Ptolemais. Extinderea, în valoare de 17,26 mil. dolari, va duce la o creştere a producţiei de 10%. Capacităţile prezente ale instalaţiilor sînt de 415 t/zi N-amoniac, 575 t/zi N-acid azotic, 150 t/zi N-azotat de amoniu şi 150 t/zi azotat de calciu.

Nitrogen, nr. 135, ian—febr. 1982, p. 11.

L.B.

★

Societăţile Haldor Topsoe, Norsk Hydro şi Swedyards vor construi un complex de îngrăşăminte în valoare de 590 mil. dolari la Rayong, în Tailanda. Complexul va necesita aproximativ 20 mil. m^3/zi gaz natural (care va fi adus direct prin conducte), din care se vor produce 1 220 t/zi N-amoniac. Aproximativ 900 t N-amoniac vor fi utilizate pentru producerea ureei, iar restul pentru a se obţine 1 650 — 2 200 t/zi îngrăşăminte cu fosfor, azot şi alţi compuşi.

Nitrogen, nr. 135, ian-febr. 1982, p. 12.

L.B.

din țările socialiste

Noi progrese în industria îngrășămintelor chimice în țările socialiste

În Uniunea Sovietică s-a pus la punct un nou procedeu pentru flotația fosforitelor conținînd minereuri de fier ca impurități din îngrășămintele din Estonia. Procedeul de flotație decurge în prezența unor agenți cationici în mediu neutru pentru a colecta în spuma rezultată cuarțul și pirita. Concentratul rezultat după prima flotație este supus în cea de-a doua treaptă de flotație care decurge în mediu acid în prezența unor agenți anionici. Cu acest prilej se separă cuarțul rezidual, glauconitul precum și carbonatul de fier. Produsul flotăt are în final un conținut în oxizi de fier de sub 3% și un conținut în pentaoxid de fosfor de minim 30%, gradul de recuperare al fosforului fiind de peste 80%.

★

În Institutul tehnologic din Leningrad s-a studiat influența compoziției fazei lichide a șlamului de amofos asupra granulării acestuia.

Analiza procesului cu ajutorul diagramei de solubilitate a sistemului amoniac—acid fosforic—apă la temperatura de 75°C în limite largi de concentrație a amoniacului și a acidului fosforic au demonstrat că șlamul inițial conținînd 40% acid fosforic se amplasează în regiunea soluțiilor nesaturate. Cantitatea de fază solidă ce se poate dizolva în șlamul inițial pentru formarea de soluții saturate crește odată cu creșterea *p*H-ului șlamului. Astfel, cantitatea de amofos ce poate fi dizolvată în șlam este de 2—3 ori mai mare la *p*H 5—6 față de cea dizolvată la *p*H 4,5. În mod corespunzător, dacă șlamul amonizat (*p*H 5,5) este răcit la 25°C după dizolvarea amofosului în el, cantitatea de fosfat de amoniu care cristalizează este de două ori mai mare decît dacă șlamul nu ar fi amonizat. Factorii care influențează granularea sînt următorii: *p*H-ul șlamului inițial, raportul dintre cantitatea de șlam și cantitatea de amofos dizolvat și cantitatea de amofos dizolvat în șlamul amonizat. Condițiile optime de lucru sînt următoarele: *p*H-ul șlamului înainte de dizolvarea amofosului 5,2—5,7, temperatura de dizolvare 90—100°C și densitatea șlamului după dizolvarea amofosului 1,42—1,48 g/cm³.

★

În Cehoslovacia s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea ureofosfaților de uz furajer sau îngrășămînt într-o singură fază. În acest procedeu ureofosfații sînt obținuți din acid fosforic și soluții de uree la temperaturi de 30—80°C dintr-un amestec eutectic sau echimolecular de produse. Apa este eliminată din masa de reacție la presiuni de 50—150 tori. Introducerea suplimentară a unor microelemente trebuie făcută înainte de eliminarea apei. Astfel, 112,2 g. acid fosforic de 87,4% încălzit la temperatura de 70°C este amestecat cu o soluție de uree de 70—75%, iar apa eliminată din amestec prin încălzirea acestuia are loc la 80°C la presiunea de 50 tori. După 50—60 min. din reacție rezultă un lichid limpede și anhidru cu un conținut de azot de 28,5% și de fosfor de 12,35% respectiv cu un raport fosforiazot de 1 : 2,31 și un punct de topire de 62—73°C.

★

Tot în Cehoslovacia s-a pus la punct un procedeu pentru prevenirea aglomerării îngrășămintelor complexe și îmbunătățirea stabilității granulelor. Acesta constă din adaosul unui amestec de polipropilenă cu o greutate moleculară variind între 11 000 și 40 000. Polipropilena folosită are în proporție de 60—95% o structură atactică și 1—10% structură izotactică.

★

În Uniunea Sovietică s-a studiat influența administrării de îngrășăminte chimice asupra randamentelor culturilor de bumbac.

Din experimentările făcute atît în laborator cît și pe terenurile de cultură din Uzbekistan, a reieșit că cele mai bune rezultate se obțin folosind 200—320 kg/ha azot, 120—260 kg/ha P_2O_5 și 50—180 kg/ha K_2O. Prin aplicarea de 320 kg/ha N, 260 kg P_2O_5 ha și 100 kgK_2O/ha randamentul în fibre de bumbac a crescut de la 2,94—3,03 t/ha la 4,85—5,02 t/ha. De asemenea, prin folosirea de îngrășăminte chimice s-a constatat și o creștere a lungimii fibrei și o îmbunătățire a rezistenței la rupere. Dacă pe terenurile pe care s-au aplicat îngrășăminte cu azot și fosfor se adaugă 100—180 kg K_2O/ha, creșterea randamentului este de 220—480 kg/ha bumbac, în paralel cu creșterea rezistenței fibrei.

★

În Polonia s-a experimentat folosirea gunoiului de grajd sub formă lichidă ca îngrășămînt agricol. În acest scop s-au construit zece instalații experimentale pe lîngă marile creșcătorii de animale, pentru prelucrarea gunoiului de grajd prin patru tehnologii diferite. Din experimentările efectuate s-a ajuns la concluzia că prelucrarea gunoiului de grajd pentru administrarea lui în sol sub formă lichidă este ineficientă din punct de vedere economic, așa încît este preferabilă utilizarea gunoiului de grajd neprelucrat. Ideia folosirii gunoiului de grajd sub formă lichidă a pornit de la necesitatea folosirii cu un randament mai ridicat (70—100%) a azotului conținut, dar rezultatele obținute au demonstrat că prelucrarea gunoiului de grajd nu este compensată de avantajele pe care le prezintă. Din studiile efectuate asupra penetrației oxizilor de azot din gunoiul de grajd în apele subterane s-a constatat că concentrația acestora nu este mai mare decît în cazul folosirii îngrășămintelor minerale.

(Fert. Ab. 12/1981)

L. M.

CHIMIE FIZICĂ

Fluctuaţii termice în interfaţa unui fluid neomogen. Au fost studiate fluctuaţiile non-critice din interfaţa unui fluid omogen, folosind teoria gazelor elaborată de van der Waals şi funcţia de repartiţie a lui van Kampen. Rezultatele obţinute includ atît valorile deduse din teoria cîmpurilor medii, cît şi cele ale teoriei fluctuaţiilor capilare, evidenţiind în plus existenţa unor efecte produse de fluctuaţiile profilului interfeţei. Aceste efecte sînt neglijabile cînd se ia în considerare grosimea interfeţei, dar ele aduc modificări ale tensiunii superficiale comparabile cu cele datorate fluctuaţiilor capilare. În lucrare a fost discutată de asemenea şi influenţa limitativă a pereţilor asupra mărimii fluctuaţiilor.

LUIS de SOBRINO şi PETERNEL, J. J., Can. J. Phys., **60**, nr. 2, febr. 1982, p. 137—153.

I.B.

Studiul teoretic şi experimental al fenomenelelor hidrofobe. Studiul caracteristicilor soluţiilor hidrofobe şi cauzele care le condiţionează pe acestea prezintă un deosebit interes practic, în special datorită faptului că proprietăţile unor mari molecule hidrofobe (proteine, albumine, aminoacizi), componente ale celulelor vii, se datoresc în mare măsură comportamentului lor hidrofob. În articol se expun teoriile moderne cu privire la mecanismul molecular al solvatării solvofobe (hidrofobe), precum şi la mecanismul reacţiilor intermoleculare solvofobe. Se prezintă modul de calcul al parametrilor cinetici a fenomenelor cercetate şi se dau expresiile matematice care descriu desfăşurarea fenomenelor.

KESSLER, I. M. şi ABAKUMOVA, N. A., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Himi. i Him. Tehnol., **25**, nr. 2, febr. 1982, p. 162—178. G.G.

Aciditatea acidului picrolonic şi conductanţa sărurilor sale de sodiu, potasiu şi rubidiu în apă şi dimetilsulfoxid. S-a studiat aciditatea acidului picrolonic în soluţie 5% de alcool etilic, prin metode spectrofotometrice şi potenţiometrice. Caracterul de acid tare a fost atribuit, pe baza spectrelor în I.R. ale acidului şi ale sărurilor sale cu sodiu, potasiu şi rubidiu, grupei metinice active. Conductanţa acestor săruri a fost studiată la $25 \pm 0{,}02$°C în apă şi în dimetilsulfoxid. S-a constatat că, picrolonaţii de metale alcaline sînt electroliţi neasociaţi. S-au determinat conductanţa la diluţie infinită, distanţa de contact şi constantele de asociaţie, valorile acestora fiind explicate pe baza solvatării. Conductanţa ionică a ionului de rubidiu în DMSO la 25°C a fost găsită de 15,96 ohm^{-1} cm^2.

OSMAN, M.M., HAFEZ, A. M., MAKHYOUN, M. A. şi TADROS, A. B., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 1, 1982, p. 83—91.

A.W.

Studii de relaxare dielectrică a moleculelor polare. Au fost efectuate măsurători dielectrice pe bromoform şi 1-nitronaftalină în stare lichidă, la două frecvenţe de microunde (6,0 şi 9,3 GHz) şi în soluţie de tetraclorură de carbon la 9,3 GHz, într-un domeniu de temperaturi între 10 şi 70°C. S-au determinat timpul de relaxare, parametrii de distribuţie şi parametrii termodinamici, folosind datele dielectrice măsurate pentru lichidul pur şi în soluţie. Rezultatele arată că bromoformul în soluţie de CCl_4 prezintă formare de complex şi este de aşteptat o a doua regiune de dispersie pentru 1-nitronaftalină în regiunea de mm şi de I.R. îndepărtat, în stare pură.

SHARMA, A. K. şi AGARWAL, V. K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 1, 1982, p. 5—12.

A.W.

Prepararea şi studiul răşinilor de chelatizare. 3. Studii de protonare a unei răşini schimbătoare de ioni chelatizante, cu grupe funcţionale de acid dietilentriamintetraacetic. S-au determinat constantele de protonare a răşinii schimbătoare de ioni chelatizante, conţinînd grupe funcţionale de acid dietilentriamintetraacetic (DTTA), la 25°C, prin titrarea discontinuă a răşinii cu soluţie alcalină standard, la puterea ionică de 0,01, 0,1 şi 1,0 moli. dm^{-3}. Constantele s-au calculat utilizînd o metodă Bjerrum $\bar{n}$ modificată şi o ecuaţie generală de protonare a răşinii, obţinîndu-se următoarele valori: $\log \beta_1 = 10{,}38 \pm 0{,}05$; $\log \beta_2 = 18{,}74 \pm 0{,}10$; $\log \beta_3 = 23{,}04 \pm 11$ şi $\log \beta_4 = 25{,}87 \pm \pm 0{,}11$. Curba teoretică de titrare dedusă din aceste valori concordă bine cu datele experimentale găsite la toate cele trei tării ionice. Valori mai precise ale constantelor de protonare au putut fi obţinute, folosind un program de calculator MINIQUAD modificat, care a furnizat constante de protonare şi mai concordante cu datele experimentale, cu toate că apare o uşoară deplasare a constantelor de protonare cu tăria tionică.

SZABADKA, Ö., BURTON, K. W. şi INCZÉDY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 2, 1982, p. 189—198.

A.W.

Experienţe de difracţie cu raze X a compuşilor de intercalare cu litiu. Sînt prezentate experienţe de difracţie a razelor X de către pulberi ale compuşilor de intercalare cu litiu. Folosind o celulă electrochimică specială, prevăzută cu o fereastră pentru raze X din beriliu, a fost posibil să se controleze modificările care se produc în reţeaua cristalină iniţială cînd concentraţia litiului variază electrochimic. Sînt discutate detaliile de concepţie ale celulei, precum şi dificultăţile experimentale care apar la difracţia razelor X în cazul compusului Li_xTiS_2, în care x variază între 0 şi 2.

DAHN, J. R., PY, M. A. şi HAERING, R.R., Can. J. Phys., **60**, nr. 3, mart. 1982, p. 307—313.

I.B.

Încărcarea de suprafaţă a oxidului de zinc în cursul examinării prin XPS. S-a studiat încărcarea superficială a oxidului de zinc în cursul examinării prin spectrometrie XP. Mărimea sarcinii este de 0,4—0,8 eV la temperatura camerei şi descreşte la temperatură mai ridicată aproape la zero (nominal 0,1 eV la 300°C). Valori reproductibile ale energiei de legătură pot fi obţinute numai făcînd corecţia pentru această încărcare. Se discută pe scurt mecanismele posibile.

MINTAS, M. şi FILBY, W. G., Croat. Chem. Acta, **54**, nr. 4, 1981, p. 403—406.

A.W.

Determinareea centrilor de solubilizare a soluţiilor micelare de octilsulfat des odiu cu spectroscopie de ultrasunete. Au fost măsurate cu ultrasunete cu frecvenţe diferite schimburile rapide de monomer între micele şi soluţiile micelare de actilsulfat de sodiu, la care s-au adăugat cantităţi mici de solubilizanţi. Ca aditivi s-au folosit: ciclohexanul, azopiridin-2-dimetilanilina, benzenul, toluenul şi *p*-xilenul. S-a constatat că ciclohexanul este singurul aditiv care nu influenţează frecvenţele de relaxare şi amplitudinile spectrelor, ceea ce s-a explicat prin faptul că ciclohexanul se situează în masa micelară, spre deosebire de ceilalţi aditivi, care se concentrează în regiunea suprafeţei micelare.

JOBE, D. J., REINSBOROUGH, V. C. şi WHITE, P. J., Can. J. Chem. **60**, nr. 3, 1 febr. 1982, p. 279—284.

I.B.

Comportarea spectrală şi influenţa solvenţilor asupra unor coloranţi aminoantrachinonici. Au fost studiate spectrele de absorbţie electronică ale unei serii de 19 coloranţi aminoantrachinonici în nouă solvenţi organici diferiţi. De asemenea au fost determinate experimental constantele de disociere în mediu acid a coloranţilor care conţineau grupele $-OH$, $-COOH$ şi $-SO_3H$. S-a constatat că spectrele soluţiilor de coloranţi în etanol prezintă cinci benzi în regiunea ultravioletă şi una singură în regiunea vizibilă (450—560 nm). Această bandă este atribuită tranziţiei, care apare în urma interacţiunii dintre dubletul liber al azotului şi ciclul fenilic al grupării carbonilice. Natura acestei benzi a fost stabilită atît pe baze teoretice, cît şi din studiul influenţei solventului asupra poziţiei benzilor.

ETAIW, S. H., ABOU SEKKINA, M. M., EL HEFNAWEY, G. B. şi ASSAR, S. S., Can. J. Chem., **60**, nr. 3, 1 febr. 1982, p. 304—307.

I.B.

Îndepărtarea şi recuperarea poluanţilor organici din mediul înconjurător acvatic. Adsorbţia fenolului şi acizilor carboxilici pe poli (4-vinilpiridină) reticulată. Autorii au studiat mecanismul adsorbţiei fenolului şi a unor acizi carboxilici pe poli (4-vinilpiridină) reticulată, în comparaţie cu alţi absorbanţi polimerici, alegînd pentru comparaţie poli (stiren-divinilbenzen) poros, fără grupe funcţionale schimbabile (Amberlite XAD-4) şi un anionit slab bazic, sub formă de bază liberă (Amberlite IRA-45). Izotermele de adsorbţie ale fenolului pe cei trei adsorbanţi polimerici urmează ecuaţia lui Freundlich. Faptul că entalpia de adsorbţie a fenolului pe Amberlite IRA-45 este mare şi că cea a poli (4-vinilpiridinei) reticulate este apropiată de entalpia de adsorbţie a fenolului pe Amberlite XAD-4 arată că adsorbţia fenolului pe poli (4-vinilpiridină) reticulată urmează un mecanism diferit de acel pe anioniţi şi că adsorbţia este mai mult o adsorbţie fizică. În cazul acizilor carboxilici, capacităţile de adsorbţie pe Amberlite XAD-4 cresc cu creşterea lungimii catenei hidrocarbonate în ordinea: formic < acetic < propionic < butiric < valerianic, dar nu sînt afectate semnificativ de aciditatea acidului carboxilic. Pe Amberlite IRA-45, ca şi pe Amberlite IRA-400 (anionit puternic bazic, în formă hidroxid), capacităţile de adsorbţie nu sînt semnificativ afectate de lungimea catenei hidrocarbonate, dar descresc cu creşterea valorilor pK_a a acizilor. În cazul poli (4-vinilpiridinei) reticulate, capacităţile de adsorbţie cresc în ordinea: acetic < propionic < butiric < valeric, dar valorile pK_a indică aciditate similară la aceşti acizi. La fenoli substituiţi, capacităţile de adsorbţie pe Amberlite XAD-4 se găsesc în ordinea: *p*-nitrofenol ≈ fenol > *p*-crezol, pe cînd pe Amberlite IRA-4, ordinea este *p*-crezol > fenol > *p*-nitrofenol. La adsorbţia pe poli (4-vinilpiridină) reticulată, capacitatea de adsorbţie la *p*-crezol este mai mare decît la fenol, tot aşa, capacitatea de adsorbţie pentru *p*-nitrofenol este mai mare decît cea pentru fenol. Capacităţile de adsorbţie a diferiţilor adsorbanţi polimerici pentru acizi carboxilici şi fenoli substituiţi arată că la adsorbţie intervin atît o interacţiune acid-bază cît şi o interacţiune între acizi organici şi poli (4-vinilpiridina) reticulată.

KAWABATA, N., HIGUCHI, I. şi YOSHIDA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 11, noiem. 1981, p. 3253—3258.

E.B.

Studiul sistemelor de adsorbanţi carbonici microporoşi. A fost elaborat un model matematic generalizat al sistemelor de adsorbanţi carbonici microporoşi, în care totalitatea cristalitelor de carbon, concrescute şi prezentînd contacte reciproce, formează zone de microporozitate. S-a stabilit experimental că adsorbanţii carbonici, supuşi unui tratament termic de activare la temperaturi de 850—950°C, sînt constituiţi din zone ordonate (cristalite de carbon) şi zone amorfe (radicali carbonici). În decursul procesului de activare, formarea microporilor are loc prin atacarea cu oxidanţi în stare gazoasă a atomilor de carbon din cristalite (micropori intracristalini) şi prin mărirea distanţelor dintre cristalitele aflate în contact (micropori intercristalini).

DUBININ, M. M. şi FEDOSEEV, D. V., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R, Ser. Him. nr. 2, febr. 1982, p. 246—254.

G.G.

Spectroscopie de modulaţie. Cinetica reacţiilor unor radicali aminoalchilici în soluţie. Cu ajutorul spectroscopiei modulate în soluţie au fost măsurate spectrele optice şi cinetica reacţiei unor radicali α-aminoalchilici, $RCHN(CH_2R)_2$, în care R = H, Me, fenil. Aceşti radicali suferă o reacţie internă, controlată de difuziune, care are o constantă de viteză de 10^9 $mol^{-1}s^{-1}$. Spectrul de absorbţie prezintă un maximum bine definit la 346 nm cînd radicalul este fenilic. Absorbţia scade în cazul hidrogenului şi a radicalului metilic, deplasîndu-se spre partea vizibilă a spectrului. Aceste spectre se deplasează spre roşu în comparaţie cu cele ale radicalilor alchilici simpli, efectul fiind atribuit interacţiunii dintre un electron impar şi dubletul liber al azotului.

MARRIOTT, P. R., CASTELHANO, A. L. şi GRILLER, D., Can. J. Chem., 60, nr. 3, 1 feb. 1982, p. 274—278.

I.B.

Estimarea unor parametri cinetici eficienţi a catalizatorilor pe suport de argint pentru oxidarea directă a etenei la etilenoxid. Oxidarea directă a etenei în prezenţă de catalizatori pe suport de Ag, în vederea fabricării etilenoxidului, a înlocuit procedeul clasic prin clorhidrină, fiind mai economic şi cu mai puţine probleme de poluare a mediului înconjurător. Procesul se desfăşoară ca o reacţie paralel-consecutivă, cu etilenoxid ca produs intermediar. Măsurătorile cinetice au fost efectuate sub presiune normală într-un reactor diferenţial cu circuit, precum şi într-un reactor tubular politrop, cu flux, iar analizele au fost efectuate prin cromatografie de gaze. Pentru aceste măsurători s-au folosit catalizatori preparaţi după metoda acetat, şi anume un catalizator nedotat şi un catalizator dotat cu 3% mol. CdO, ambii cu 10% grav. Ag, pe α -Al_2O_3 calcinat. În condiţiile de temperatură şi presiune parţială ale oxidării directe, pe scară industrială, a etenei la etilenoxid au fost stabilite relaţiile de viteză şi parametrii cinetici în vederea evaluării parametrilor de eficienţă a catalizatorilor. Aceste relaţii de viteză, precum şi parametrii cinetici au fost verificaţi apoi, prin modelare, cu privire la valabilitatea lor pe scară industrială.

KRIPYLO, P., MÖGLING, L., KLOSE, D. şi SÜPTITZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 2, febr. 1982, p. 85—89.

E.B.

Studiu cu privire la regenerarea catalizatorului Mn_2O_3 pentru îndepărtarea simultană de NO_x şi SO_x. Autorii articolului au investigat catalizatorii pentru îndepărtarea simultană de NO_x şi SO_x din gazele de fum, constatînd că Mn_2O_3 şi Mn_2O_3/Co_3O_4 manifestă cea mai bună activitate în acest scop. Activităţile descresc însă, cu timpul de reacţie ajungînd la circa 50% din valoarea iniţială. Scopul prezentului studiu este investigarea mecanismului dezactivării catalizatorului şi dezvoltarea unor tehnici pentru regenerarea catalizatorilor uzaţi. Din spectrele în I.R. S-a constatat că: la circa 150°C, rezultă H_2SO_4 şi H_2SO_3 cît şi săruri de amoniu; la circa 200°C, speciile principale produse sînt săruri de amoniu; la circa 250°C, sărurile de amoniu sînt descompuse în amoniac şi SO_x, acesta din urmă trecînd apoi parţial în faza gazoasă, parţial migrînd în masa catalizatorului; peste 300°C, migrarea ionilor sulfat se intensifică în masa catalizatorului. Astfel s-a observat că circa 30% din Mn_2O_3 devine $MnSO_4$ şi $MnSO_3$ după 30 ore de reacţie la 400°C. Cel mai eficace mijloc de a regenera suprafaţa şi activitatea catalizatorului uzat s-a dovedit a fi încălzirea într-un curent de gaz conţinînd circa 20% vapori de apă şi circa 5% amoniac, la 300°C, timp de 2 ore. Totuşi, o cantitate mică de sulfaţi nu pot fi îndepărtaţi. Ei se adună în masa catalizatorului, reducînd viaţa acestuia.

SATO, T., UENO, A., TODO, N., KURITA, M., HAGIWARA, H. NISHIJIMA, A. şi KIYOZUMI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 11, noiem. 1981, p. 3347—3350.

E.B.

Contribuţii la cunoaşterea reacţiilor de cracare. 4. Mecanisme de reacţii catalitice decurgînd pe mordenite ale hidrocarburilor parafinice. Au fost studiate reacţiile suferite de propan *n*-butan, *i*-butan şi izopentan pe mordenitul de Ca şi cel de Sr, cît şi reacţiile suferite de *n*- şi *i*-butan pe mordenitul de H. Cracarea de tip I furnizînd metan (în cazul *n*-butanului şi etan), drept produs de reacţie parafinic şi dehidrogenarea reactanţilor sînt independente de presiunea parţială a olefinei şi nu necesită centri acizi de tip Broensted, ci numai centri de tip Lewis. Deplasarea de selectivitate, care se deplasează în favoarea dehidrogenării, odată cu scăderea concentraţiei de suprafaţă a centrilor acizi Broensted, se explică prin presupunerea că, pentru dehidrogenarea reactantului parafinic, trebuie să aibă loc o cedare de hidrură pe un centru acid Lewis şi simultan o cedare de protoni pe un centru bazic Broensted învecinat. Cracarea de tipul II, care are loc în special pe mordenitul H, şi furnizează exclusiv propan la reacţia butanilor, cît şi izomerizarea şi formarea parafinelor cu catena mai lungă sînt puternic dependente de presiunea parţială a olefinei şi decurg numai

pe catalizatori prezentînd centri acizi de tip Broensted. Rezultatele experimentale nu sînt concordante cu mecanismul de ioni de carboniu clasic al cracării catalitice. Pentru transformările parafinelor cu lungimi de catene de pînă la cinci atomi de C se indică un mecanism bazat pe transfer de hidrură intermolecular şi transfer de hidrură-metanion între molecula reactantă (chimiosorbită probabil pe centrii bazici Broensted sau centrii acizi Lewis) şi un ion de carboniu.

BEYER, H. K., RÊTI, F. şi HORVATH, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 109, nr. 2, p. 199—217.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Noi reactivi servind la microdeterminarea colorimetrică a acidului cianhidric. În reacţia Epstein pentru determinarea cianurilor, 3-metil-1-fenil-5-pirazolona poate fi înlocuită în mod avantajos cu acetonodicarbonat de etil. Culoarea roş-violetă apărută urmează exact legea lui Beer la 525 nm, într-un domeniu cuprins între 0,8 şi 2,2 mcg cianură. Coloraţia se formează fără încălzire şi după şapte minute determinarea poate fi efectuată: culoarea este stabilă timp de 18 minute. Esterul acetoacetic sau acetatul de benzoil se pot utiliza de asemenea, în domeniul 2— 5 mcg cianură. Coloraţiile formate sînt stabile timp de 16 min respectiv 20 minute. În articol se tratează şi studiile făcute privind stabilitatea soluţiilor utilizate şi efectul *p*H-lui asupra dezvoltării culorii.

MALATESTA, P. şi CECCARINI, G., Boll. Chim. Farm. 120, nr. 11, noiem. 1981, p. 681—686

A.W.

Determinarea directă a wolframului în prezenţa unor cantităţi mari de molibden. Folosind proprietatea wolframului(VI) şi a molibdenului(VI) de a forma complecşi cu roşu de brom-pirogalol, au fost găsite condiţiile în care complecşii wolframului se pot identifica fotometric, în timp ce complecşii molibdenului nu influenţează fotometrarea. Astfel, prin tratarea cu H_2O_2, în anumite condiţii, a complecşilor de W(VI) şi Mo(VI), molibdenul formează un complex peroxidic stabil, care nu deranjează determinarea spectrofotometrică a wolframului, chiar şi în cazul unui raport W: Mo = 1:300.

ANDREEVA, I.I., LEBEDEVA, L. I. şi FLOTSKAIA, E. A., J. Analit. Him., 37, nr. 3, mart. 1982, p. 454—458.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a vanadiului (V) cu acid N-*p*-clorfenil-2-naftohidroxamic şi studiul complexului său solid. Se descrie o metodă simplă selectivă şi sensibilă pentru determinarea extractivă spectrofotometrică a vanadiului (V) utilizînd acidul N-*p*-clorfenil-2-naftohidroxamic (CP-2-NHA). Vanadiul(V) este extras cantitativ din HCl 3— 8,4 m, ca un complex violet cu CP-2-NHA în cloroform. Legea lui Beer este aplicabilă în domeniul de concentraţii 34 şi 224 μg vanadiu(V) la 25 ml cloroform. Sensibilitatea Sandell a sistemului este de 0,0089 μg/cm² la 530 nm. Metoda a fost utilizată cu succes pentru determinarea vanadiului în oţeluri. Complexul solid, VOCl $VOCl(C_{17}H_{11}NO_2Cl)_2$, preparat a fost caracterizat prin punctul de topire, analiza elementară şi spectrul în vizibil şi în I.R.

KOSHY, V. C. şi TANDON, S. G., Croat. Chem. Acta, 54 nr. 4, 1981, p. 459—464,

A.W.

Determinarea carbonului în metale şi materiale semiconductoare prin metoda cromatografiei de gaze, folosind descărcările în arc. A fost elaborată o nouă metodă pentru determinarea carbonului din metale şi materiale semiconductoare, bazată pe arderea probei analizate în arc electric, urmată de determinarea CO_2 degajat prin metoda cromatografiei de gaze. Limita de sensibilitate a metodei este de 1.10^{-3}— 2.10^{-5}% carbon, la o eroare relativă standard de 0,02— 0,10. În efectuarea determinării se pot utiliza etaloane sintetice, preparate din pulberea materialelor analizate şi cărbune.

REZCIKOV, V. G., SKACIKOVA, I. N., KUZNEŢOVA, T. S. şi ZORIN, A. D., J. Analit. Him., 37, nr. 3, mart. 1982, p. 421—424.

G.G.

O nouă metodă bazată pe absorbţie atomică pentru analiza indiului şi galiului de înaltă puritate. A fost pusă la punct o nouă metodă de analiză, prin absorbţie atomică, a indiului şi galiului de înaltă puritate. Metoda se bazează pe extracţia repetată a elementelor de bază analizate cu „clorex" (esterul β,β'— diclordietilic), urmată de determinarea prin absorbţie atomică spectrală a Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Eu, Mg, Mn, Li, Ni, Pb, Sr, Sc, V, Yb, Zn, aflate în cantităţi de 10^{-5}— 10^{-8}%. Se descrie metoda de analiză, caracterizată prin suficientă precizie.

ZELENŢOVA, L. V., IUDELEVICI, I. G., şi CEANÎŞEVA, T. A., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., nr. 2, ian. 1982, p. 132—136.

G.G.

Determinarea componenţelor cu miros din parafinele de uz alimentar. Analiza parafinelor de uz alimentar în scopul determinării conţinutului de componente volatile a fost efectuată prin prelevarea de probe de vapori dintr-o incintă în care parafina era încălzită 30 de minute la 160°C. Probele de vapori au fost introduse succesiv într-un cromatograf cu flacără de ionizare şi într-un sistem cromatograf— spectrograf de masă. Coloana cromatografică, lungă de 6 m, şi cu diametrul interior de 6 mm, era umplută cu bentonă 34 + dodecilftalat, în proporţie de 1:1, depuse pe cromosorb. Vîrfurile cromatogramei au fost identificate cu ajutorul unui spectrograf de masă. S-a constatat, în parafina analizată, prezenţa hidrocarburilor C_2— C_8, a aldehidei butirice, a metiletilcetonei şi a unor hidrocarburi aromatice (toluen, xileni şi etilbenzen).

CASALINI, A. şi GALTIERI, A., Riv. dei Comb., 36, nr. 1 ian., 1982, p. 27—29.

I.B.

Determinarea conţinutului de bitumuri. Sînt prezentate metodele cele mai folosite de separare a bitumurilor şi sînt discutate diferenţele dintre rezultatele obţinute. Pentru corelarea performanţelor şi a proprietăţilor analitice ale bitumurilor cu compoziţia au fost elaborate grafice şi expresii matematice, prezentate comparativ în lucrare. Una dintre metodele cele mai eficiente de studiere a naturii intime a bitumurilor şi a proprietăţilor lor o constituie cercetarea structurii componenţelor prin microscopie optică şi electronică, subliniindu-se multiplele corelaţii posibile a fi obţinute pe această bază.

COSTANTINIDES, G. şi LOMI, C., Riv. dei Comb., 36, nr. 1, ian. 1982, p. 12—26.

I.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul compoziţiei fazice, a gradului de reducere şi de dispersie a produselor rezultate din descompunerea termică a paramolibdatului de amoniu. Pentru obţinerea unei serii de catalizatori pe bază de molibden se utilizează paramolibdatul de amoniu, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$. S-a cercetat descompunerea termică a acestuia în diferite condiţii (în curent de aer, zot, hidrogen, vacuum) asupra caracteristicilor produselor de descompunere. S-a stabilit, că, în toate cazurile, produsul final este MoO_3 cu structură rombică. Trioxidul de molibden format este apoi redus de NH_3, sau de hidrogen. Ionii de Mo, cu un grad de valenţă mai mic de 6, se stabilizează în structura MoO_3 cu ajutorul protonilor şi a produselor de dehidrogenare şi de oxidare a amoniacului. La temperaturi de 200— 300°C, suprafaţa specifică a oxidului creşte, iar la temperaturi mai mari începe să scadă, în urma proceselor de aglomerare cu sinterizare.

MIHAILENKO, E. L., ALEŞINA, G. I., TARASOVA, D. V. ş.a., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., nr. 2, ian. 1982, p. 86—93.

E.G.

Sinteza polifluocarbonului din trifluorură de clor şi grafit. A fost elaborată o nouă tehnologie pentru obţinerea $(CF)_n$, folosind drept materii prime iniţiale grafitul sub formă de solzi, cu dimensiunile de 0,14—0,20 mm, trifluorură de clor, ClF_3 şi fluor gazos, obţinut prin electroliza KF.2HF. Sinteza s-a efectuat în aparatură specială, din materiale stabile la coroziune, la temperaturi de 400—500°C, timp de 2—12 ore. Prin analiză chimică, termogravimetrică şi spectrală au fost identificate o serie de compuşi de tipul polifluocarbonului.

NIKONOV, I. I. şi HAIRETDINOV, E. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Materiali, **18**, nr. 2, febr. 1982, p. 243—246.

G.G

Studii stereochimice pe complecşii de cupru(II) ai unor semicarbazone. Au fost preparaţi complecşi de cupru(II) cu compoziţia generală $Cu(ligand)_2X_2$, unde X = Cl, Br, NO_3 sau 0,5 SO_4, iar ligandul = semicarbazonele de acetonă, metiletil-cetonă şi ciclohexanonă, care s-au caracterizat prin analiză elementară, momente magnetice şi studii spectrale electronice în I.R. şi de rezonanţă electronică de spin. Complecşii cloro, bromo şi nitrato sînt hexacoordinaţi şi octaedrici. Complexul sulfatic al semicarbazonei de acetonă este piramidal pătratic, iar cei ai semicarbazonelor de metiletilcetonă şi de ciclohexanonă sînt bipiramidali trigonali-

CHANDRA, S., DUBEY, S. P., PANDEYA, K. B. şi SINGH, R. P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 2, 1982, p. 165—173.

A.W.

Complecşi ai metalelor de tranziţie cu α-(1,3-dioxoindan-2-il) — etiliden-*p*-toluidină. Autorii relatează despre produsele de reacţie a α-(1,3-dioxoindan-2-il)-etiliden-*p*-toluidinei cu Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+} şi Th^{4+}. Ligandul, HL, formează complecşi de tipul $ML_2 2CH_3OH$ (M = Ni^{2+}, Co^{2+} şi Mn^{2+}), ZnL_2, $UO_2(L)Cl.CH_3OH$ şi $ThL_2.Cl_2$. Aceşti chelaţi metalici au fost caracterizaţi pe baza analizei lor elementare, a masei moleculare, a conductivităţii electrice, a spectrelor în IR., IR îndepărtat, electronice şi a măsurătorilor de susceptibilitate magnetică. Măsurătorile spectrale în I.R. au relevat natura de bidentat monoprotic a ligandului coordinînd prin azot azometinic şi oxigen enolic. Valorile de susceptibilitate magnetică a complecşilor la 300 K sugerează natura paramagnetică a complecşilor de Ni^{2+}, Co^{2+} şi Mn^{2+} şi natura diamagnetică a complecşilor de Zn^{2+}, UO_2^{2+} şi Th^{4+}. Indicaţiile de spectre electronice indică o stereochimie tetraedrică a complecşilor de Zn^{2+} şi una octaedrică pentru restul chelaţilor metalici. Complecşii sînt monomeri şi neelectroliţi.

OURAISHI, M. A., KUMAR, B. şi SHARMA, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 1, 1982, p. 21—27.

A.W.

SUBSTANŢE PURE

Studiul proprietăţilor electrice şi fizice ale sistemului $LiTaO_3$—WO_3. În sistemul $LiTaO_3$—WO_3, componentele iniţiale posedă caracteristici antagoniste: ($LiTaO_3$) este seignettoelectric iar (WO_3) — antiseignettoelectric. S-a stabilit că în sistem se formează compusul $LiTaWO_6$, care cristalizează în structura trirutilului. La temperaturi cuprinse între 20 şi 500°C, sistemul are un coeficient termic al conductibilităţii electrice cu valori negative. Toate componentele sistemului prezintă o mare sensibilitate termică, avînd loc o creştere continuă a susceptibilităţii dielectrice cu temperatura.

VAJNOV, A. K., TÎGANKOV, V. N., şi PETROV, K. I., J. Neorg. Him. **27**, nr. 3, mart. 1982, p. 595—598.

G.G.

Obţinerea cristalelor de tetragermanat de plumb-stronţiu şi studiul proprietăţilor lor dielectrice şi optice. Cristalele cu formula generală $Pb_{1-x}Sr_xGe_4O_9$ s-au sintetizat prin topirea concomitentă a unui amestec omogen, format din $PbCO_2$, $SrCO_3$ şi GeO_2, dozate în proporţii corespunzătoare formulei (1-x) $PbCO_2.xSrCO_3.4GeO_2$, urmată de răcirea lentă a topiturii. Cristalele obţinute au fost caracterizate cu ajutorul analizei roentgenografice şi apoi li s-au determinat proprietăţile optice şi dielectrice. S-a stabilit că între cristalele de $PbGe_4O_9$ şi $SrGe_4O_9$ se formează o serie continuă de soluţii solide de substituţie.

GHERŢEN, N. P., BUŞ, A.A., STEFANOVICI, S. I. şi VENEVŢEV, I. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, **18**, nr. 2, febr. 1982, p. 283—286.

G.G.

Conductibilitatea electrică, permeabilitatea electrică şi pierderile dielectrice ale wolframaţilor de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. S-au cercetat valorile variaţiilor termice a conductibilităţii electrice, permeabilităţii electrice şi ale pierderilor dielectrice ale probelor policristaline de wolframaţi ai metalelor din grupa a doua a sistemului periodic. S-a stabilit că în intervalul temperaturilor cuprinse între 15 şi 700°C, valorile energiilor de activare a purtătorilor de sarcini electrice în seria de wolframaţi studiată, justifică încadrarea wolframaţilor în categoria materialelor semiconductoare. În prima parte a domeniului termic cercetat, conductibilitatea electrică a probelor creşte proporţional cu creşterea razei atomice efective a cationilor. Permeabilitatea dielectrică a wolframaţilor de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, creşte pe parcursul seriei de la 7 la 13. Au fost determinate curbele pierderilor dielectrice ale seriei de wolframaţi.

IVANOV, O. V., PAHODNOVA, A. P. şi KRIVOBOK, V. I., J. Neorg. Him. **27**, nr. 3, mart. 1982, p. 587—591.

G.G.

Bariere Schottky interne în semiconductoare. Este prezentată influenţa formării unor mici incluziuni metalice în volumul semiconductorului asupra conductibilităţii electrice a acestuia, cînd contactul metal-semiconductor este un contact redresor. S-a determinat că straturile formate în interiorul semiconductorului pot influenţa procesul de conducţie, generînd condiţii similare cu cele dintr-un semiconductor compensat, cu o energie de activare foarte variabilă. Sînt comparate unele previziuni ale modelului cu rezultatele experimentale obţinute cu oxid cupros, constatîndu-se o bună concordanţă. Este prezentată succint comportarea unui semiconductor cu contacte de injecţie internă.

WEICHMAN, F. L., Can. J. Phys., **60**, nr. 3, mart. 1982, p. 269—272.

I.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Influenţa complexă a aditivilor hidrogenaţi asupra cracării substanţelor organice şi analogia hidraulică a propagării lanţurilor. 1. Cazul unei pirolize stoichiometrice. A fost studiată piroliza omogenă, cu un grad de avansare a reacţiei foarte redus, a unei substanţe organice, cînd este implicată o singură stoichiometrie principală. Pentru reprezentarea propagării lanţurilor de reacţie a fost propusă o analogie hidraulică originală, care permite evidenţierea mai bună a etapei determinante de viteză. Pe baza acestei analogii s-a explicat faptul că piroliza neopentanului poate fi accelerată de anumiţi aditivi hidrogenaţi (HCl, HBr, H_2S), în timp ce piroliza etanului nu poate fi accelerată prin adăugarea de aditivi. Într-un alt articol vor fi extinse aceste consideraţii în cazul unei substanţe organice, care se poate descompune după mai multe stoichiometrii principale.

SCACCHI, G., BARONNET, F. şi NICLAUSE, M., Can. J. Chem., **60**, nr. 3, 1 feb. 1982, p. 249—256.

I.B.

Reacţii catalitice de aromatizare a unor olefine şi alcani cu mase moleculare mici. În cadrul încercărilor de lărgire a bazei de materii prime pentru producţia de hidrocarburi aromatice, de găsire a noi procedee şi de îmbunătăţire a procedeelor existente, cercetările cu privire la dehidrociclooligomerizare a unor olefine şi alcani cu mase moleculare mici au deosebită importanţă. În articol sînt discutate diferitele realizări în acest domeniu. Atenţie se acordă reacţiei de dehidrociclotrimerizare a etenei şi etanului,

în prezență de Pt-Al_2O_3, cu formare de benzen și alte hidrocarburi aromatice, constatîndu-se că cei mai activi și selectivi cu privire la formarea de hidrocarburi aromatice (C_6 pînă la C_8) s-au dovedit a fi o serie de catalizatori cu conținut de Pt și Rh, o activitate mai mare manifestînd catalizatorii pe bază de Al_2O_3 „acid". Temperatura de ciclotrimerizare este, în cazul catalizatorilor cu Rh, cu 80—100 K mai mică decît în cazul altor catalizatori. Se discută mecanismul formării benzenului din etenă. În continuare se arată lucrările apărute în ultimii ani cu privire la aromatizarea metanolului. S-a constatat că zeoliți bogați în siliciu, de tip ZSM, sînt catalizatori eficienți pentru transformarea metanolului în hidrocarburi alifatice și aromatice. Este menționată de asemenea și conversia catalitică. tot cu catalizatori zeolitici, de tip ZSM-5, a oxidului de carbon la hidrocarburi aromatice.

BRAGIN, O. W., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 2, febr. 1982, p. 82–85.

E.B.

Reacțiile unor compuși cu metale din grupa a V-a cu trioxid de sulf. Autorii au studiat reacțiile la trialchil- și trialcoxi-fosfine, -arsine și -stibine cu trioxid de sulf. Trialchilfosfinele reacționează cu ușurință cu o cantitate echimoleculară de trioxid de sulf în diclormetan, la −78°C, dînd aducți 1:1, de tipul $R_3P^{\oplus}—SO_3^{\ominus}$, cu bune randamente. Trialchilarsinele sau stibinele reacționează cu un exces 3 molar de trioxid de sulf formînd tris (alchensulfonați) de arsen sau antimoniu, $M(OSO_2R)$, unde M = As, Sb. Reactivitatea trialchilderivaților s-a dovedit a fi $R_3Sb > R_3As$. Dacă se adaugă trioxid de sulf la trimetilfosfit, la −78°C, are loc o reacție violentă și rezultă trimetilfosfat, trimetiltiofosfat, dimetilmetilfosfonat, dimetilsulfat, și compuși polimerici conținînd atomi de fosfor. Reacția nu ascultă de o stoichiometrie simplă. Cantitățile relative de produse variază funcție de raportul molar al reactanților și temperatură. Cînd trioxidul de sulf și trialcoxiarsine reacționează la −50°C, în raporturi molare 1:1, 1:2 și 1:3, rezultă produsele de inserție respective, $(RO)_{3-n}As(OSO_3R)_n$, unde $n = 1, 2, 3$. Trialcostibinele dau de asemenea produsele corespunzătoare de inserție, cu scindarea legăturii Sb—O, anume $(RO)_{3-n}Sb(OSO_3R)_n$. Reactivitatea trialcoxistibinelor față de trioxid de sulf este mai mare decît cea a trialcoxiarsinelor datorită polarizabilității mai mari a legăturii metal-oxigen la trialcoxistibine față de cea la trialcoxiarsine. Se prezintă datele spectroscopice (spectre în IR, ^1H-RMN și ^{13}C-RMN) la mono-, bis și tris (alchilsulfați) de arsen, respectiv de antimoniu, $ROSO_2$, și la alcoxidul metalului respectiv, RO.

ANDO, F., KOKETSU, J. și ISHII, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr 11, noiem. 1981, p. 3495—3499.

E.B.

Reacții cu aminoacizii N-(1-benzotriazolilcarbonilici). 1. Sinteza hidantoinelor și a amidelor acidului hidantoinic. Aminoacizii N-(1-benzotriazolilcarbonilici) (I) au fost transformați cu clorură de tionil în clorurile de aminoacizi protejați cu grupa BTCO (II), care pot reacționa apoi cu diferite amine, dînd indirect, prin amide de acizi N-(1-benzotriazolilcarbonilici)(III) izolabile sau direct, amide de acizi hidantoinici substituiți în mod corespunzător (IV). Compușii III suferă sub acțiunea alcaliilor o reacție de ciclizare-eliminare furnizînd hidantoina substituită în pozițiile 3,5(V).

ZORC, B. și BUTULA, I., Croat. Chem. Acta, 54, nr. 4, 1981, p. 441—449.

A.W.

Inhibarea colinesterazei de către oximele P2AM și Toxogonină. S-a studiat inhibarea reversibilă a acetilcolinesterazei din țiparul electric de P2AM (clorură de 2-(hidroxiamino)metil-1-metilpiridiniu) și Toxogonină (diclorură de 1,1-[oxi-bis(metilen)] bis(4-(hidroxiimino)-metilpiridiniu), utilizînd acetiltiocolina ca substrat. Corelația dintre gradul de inhibare și concentrațiile de acetilcolină și oximă satisfac un model teoretic, care postulează că substratul și inhibitorul se leagă de două puncte ale enzimei: punctul catalitic și un punct alosteric, de inhibare a substratului.

SIMEON, V., RADIĆ, Z. și REINER, E., Croat. Chem. Acta, 54, nr. 4, 1981, p. 473—480.

A.W.

Screeningul identificarea și biotransformarea Lormetazepamului, un nou hipnotic din seria 1,4-benzodiazepinelor. Acum cîteva luni a fost introdus pe piața medicamentelor din R.F.G. un nou hipnotic din seria 1,4-benzodiazepinelor, anume 7-clor-5-(2-clorfenil)-3-hidroxi-1-metil-2,3-dihidro-1H-1,4-benzodiazepin-2-ona (Lormetazepem, Noctamid). Din punct de vedere structural, el este înrudit cu tranchilizantul Lorazepam, care poate fi considerat cu Lormetazepam N-1-dezalchilat. De altfel, desmetilarea la Lorazepam reprezintă cea mai importantă reacție de biotransformare a Lormetazepamului. În articol se descrie un test de screening, care, folosind o dezalchilare fotochimică, permite o analizare a Lormetazepamului. Se dă schema celor mai importante reacții de biotransformare, hidroliză și dezalchilare fotochimică a Lormetazepamului, respectiv Lorazepamului. De asemenea se dau cele mai importante valori analitice (cromatografie pe strat subțire, cromatografie gaz-lichid, spectrele în ultraviolet, infraroșu și de masă) aie noului medicament. În final se dau indicații pentru posibllitatea de identificare a 1 mg de Lormetazepan luat într-o singură doză.

SCHÜTZ, H. și FITZ, H., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 32(I), nr. 3, mart. 1982, p. 177—183.

E.B.

Sinteze și proprietăți ale unor derivați hidroxilate la nucleu ale acidului flufenamic și etofenamatului. Se cunoaște sinteza și acțiunea farmacologică a 2-(2-hidroxietoxi)etil-N-(α,α,α-trifluor-*m*-tolil)-antranilatului (Etofenamat, substanța activă dib Rheumon Gel). În articol se descrie prepararea a șase derivați hidroxilați în poziția 6 a nucleului din acidul flufenamic și Etofenamatului (5-OH, 4' −OH și 5,4' $-(OH)_2$). În comparație cu Etofenamat, compușii sintetizați manifestă toxicitate redusă, dar o activitate antiinflamatorie slabă la testul pentru edemul caolinic pe labe de șobolani.

BOLTZE, K.-H., BÄCKER, U. și KREISFELD, H., Arzneim-Forsch./Drug Res., 32(I), nr. 3, mart. 1982, p. 183—186.

E.B.

Azidofibrat. Sinteza și evaluarea influenței lui asupra lipolizei celulei grase in vitro. Eficiența etil-α-(*p*-clorfenoxi)-izobutiratului (clofibrat) asupra lipidelor din plasmă este bine cunoscută, însă folosirea lui clinică în ultimii ani a relevat serioase riscuri la asemenea tratamente. Studii ulterioare biologice au dovedit că medicamentul este nu numai un proliferator peroxisomic hepatic, dar că tratamente de lungă durată pot cauza tumori la ficatul unor animale rozătoare. Înlocuindu-se, însă, atomul de clor din poziția 4 cu fluor sau a atomului de oxigen în puntea eterică cu un atom de azot sau de sulf, acțiunea hipolipidemică a compusului respectiv se menține. Pornind de la aceste considerente, autorii au preparat un nou analog al clofibratului substituind atomul de clor printr-o grupă azido. Noul compus manifestă un bun grad de inhibare a lipolizei celulelor grase din ficat de șobolani. Acțiunea lui calitativ diferită de cea a clofibratului, are analogie cu cea a acidului nicotinic.

GAION, R. M., POZZO-BALBI, T. NOBILE, L. și DA RE, P., Arzneim.—Forsch/Drug Res., 32(I), nr. 3, mart. 1982, p. 186—189.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Program de determinare a curbelor reprezentative de presiune capilară. Curbele reprezentative de presiune capilară au fost determinate din curbe experimentale, măsurate în laborator prin metode diferite. Condiția principală de alegere a metodelor experimentale a fost ca rezultatele obținute să fie comparabile, iar curbele obținute să corespundă condițiilor din rezervor. Pentru a ușura efectuarea calculelor au fost elaborate programe de calcul aplicabile pe calculatoare electronice de buzunar. Este prezentat un exemplu concret de folosire a acestor programe și sînt discutate posibilitățile de evaluare a curbelor de presiune capilară.

GRISOGONO, I., Erdoel-Erdgas-Z., 98, nr. 2, febr. 1982, p. 58—62.

I.B.

Tratarea gazelor cu amine. De mulţi ani, amine ca monoetanolamina, dietanolamina, diglicolamina şi diizopropilamina se folosesc în sistemele de purificare a gazelor acide din rafinării şi a gazelor naturale. Aceste amine pot fi grupate în amine primare şi amine secundare. Ele diferă atît din punctul de vedere al proprietăţilor, cît şi din punctul de vedere al performanţelor realizate în proces. Din cauza varietăţii mari a schemelor de fabricare a gazului de sinteză, pentru optimizarea purificării gazelor, la costuri de operare minime şi cu probleme de operare cît mai reduse, este necesară luarea în considerare a multitudinii de aspecte operaţionale şi de chimism ale aplicării industriale a acestor amine. În acest scop în lucrare sînt prezentate performanţele relative ale diferitelor amine şi domeniile lor de aplicare industrială.

BUTWELL, K.F., KUBEK, D. J. şi SIGMUND, P. W., Hydroc. Process, 61, nr. 3, mart. 1982, p. 108—116.

I.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeu continuu de producere a pirofosfatului de siliciu cu puritate de reactiv. A fost elaborat şi experimentat într-o instalaţie pilot un nou procedeu de obţinere a pirofosfatului de siliciu, bazat pe reacţia dintre SiO_2, rezultat prin piroliza $SiCl_3$ în hidrogen şi acid fosforic:

$$SiO_2 + 2H_4PO_4 \longrightarrow Si(HPO_4)_2 + 2H_2O$$

$$Si(HPO_4)_2 \longrightarrow SiP_2O_7 + H_2O$$

Prima etapă a procesului se realizează la temperaturi de peste 200°C, iar cea de-a doua — la temperaturi de peste 450°C. Produsul rezultat, care conţine 60—70% SiP_2O_7, se calcinează la 800—900°C. Se dă schema instalaţiei.

STARENCENKO, V. G., KOŞCEEV, G. G. ş.a., Him. Prom., nr. 2, febr. 1982, p. 31—32.

G.G.

Experimentarea industrială a unui procedeu de obţinere a trifluorurii de aluminiu din acid fluorhidric tehnic. Pe baza cercetărilor de laborator, a fost proiectată şi realizată o instalaţie productivă pentru obţinerea trifluorurii de aluminiu din acidul fluorhidric tehnic, rezultat din absorbţia gazelor cu fluor de la electroliza aluminiului. Procedeul elaborat se bazează pe reacţia directă dintre HF tehnic şi $Al(OH)_3$, fără obţinerea intermediară a criolitei. Reacţia are loc la temperatura de 90—98°C, după care soluţia suprasaturată de AlF_3 se supune la cristalizare. Se dă schema instalaţiei, care s-a dovedit eficientă în exploatare.

KOROBIŢÎN, A. S., SMIRNOV, A. V., KONDAKOV, V. P. şi STRATONOVA, T. V., Him., Prom., nr. 2, febr. 1982, p. 29—31.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Purificarea prin distilare a acetonitrilului de alcool alilic. La amonoxidarea propenei rezultă acetonitril împreună cu acrilonitril. Prin separări distilative ale acestor două produse rezultă un acetonitril brut(ACN) care conţine peste 30% apă şi cantităţi mai mici de acrilonitril, propionitril şi alcool alilic (AAL). La un tratament ulterior de deshidratare a ACN brut, AAl nu poate fi îndepărtat complet. Date cu privire la echilibrul lichid-vapori pentru sistemul binar ACN-AAL, necesare pentru studierea procesului de separare prin distilare nu au fost, însă, publicate. Autorii au completat acest gol arătînd o cale pentru separarea AAL din ACN numai prin distilări. Măsurătorile de echilibru au fost efectuate cu o instalaţie Hála, construită în laboratorul autorilor. Ea indică temperatura, presiunea şi compoziţia a două faze în echilibru, în fiecare condiţie experimentală. Analiza lichidelor şi vaporilor condensaţi a fost făcută prin cromatografie de gaze cu un aparat prevăzut cu un detector de ionizare în flacără. S-a dedus că îndepărtarea completă de AAL din ACN este posibilă în prezenţa apei, într-o coloană unde ACN este îndepărtat la capul coloanei şi AAL la baza acesteia. Apa, care formează azeotropuri atît cu ACN cît şi cu AAL, trebuie să fie distribuită între cap şi bază, conform concentraţiilor respective. Rezultatele, obţinute prin calcule, au fost verificate experimental prin distilări cu reflux total într-o coloană Oldershaw cu 30 talere teoretice.

CORI L., De MICHELI, S. şi DELOGU, P., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 1, ian. 1982, p. 3—7.

E.B.

Deshidratarea alcoolului izopropilic pe piatră ponce de Lipari zeolitizată. Recent, a fost efectuat un studiu pentru optimizarea procesului de sinteză a zeoliţilor din piatră ponce de Lipari (Sicilia). Zeolitizarea pietrei ponce conduce la formarea de faujasită, în cantitate depinzînd de condiţiile procesului. Pentru a verifica posibilitatea de folosire a pietrei ponce zeolitizate drept catalizatori, autorii au ales studiul activităţii catalitice la deshidratarea alcoolului izopropilic, folosind o serie de calităţi de piatră ponce cu diferite grade de zeolitizare. S-au urmărit fenomenele de transfer de masă variabile operaţionale şi influenţa CO_2 din amestecul de reacţie. S-a constatat că probele zeolitizate, sînt foarte puţin în forma H, active, în timp ce cele unde a avut loc un schimb cu Ca^{2+} şi, mai ales cel unde schimbul s-a făcut cu NH_4^+, manifestă mare activitate. Prezenţa de CO_2 în amestecul de reacţie măreşte activitatea de deshidratare în cazul pietrei ponce zeolitizate în forma H care nu a suferit un schimb cu ioni Ca^{2+}, dar mai ales cu NH_4^+.

MAGGIORE, R., SCHEMBARI, G., CRISAFULLI, C., BOTTARI, A. CAVALLARO, S. şi SOLARINO, L., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 1, ian. 1982, p. 13—17.

E.B.

Obţinerea industrială a eterului metil-*terţ*-butilic. Eterul metil-*terţ*-butilic, obţinut din reacţia metanolului cu izobutilena, tinde în ultimii ani să înlocuiască plumbul din benzine. Eficienţa economică a fabricării acestui component pentru benzine a devenit deosebit de mare prin folosirea unui sistem catalitic patentat, care permite reacţia şi distilarea simultană într-o coloană de distilare din oţel carbon obişnuită. Beneficiile acestei proiectări sînt în principal: reducerea costurilor de investiţie şi de operare, posibilitatea refolosirii echipamentului existent, folosirea de materii prime cu puritate scăzută, utilizarea completă a căldurii de reacţie pentru reducerea necesarului de abur, flexibilitate mare şi altele. Noul proces a fost deja realizat industrial, dovedind un potenţial ridicat de conservare a energiei şi de folosire a metanolului în benzine.

SMITH, L. A. şi HUDDLESTON, M. N., Hydroc. Process, 61, nr. 3, mart. 1982, p. 121—123.

I.B.

Sinteza hormonilor steroizi. Pe baza cercetărilor efectuate în ultimele decenii, se descriu metodele de sinteză folosite pentru producerea hormonilor steroizi (printre care se numără estrogenii, anabolicele, provitaminele din grupa D), avînd o deosebită importanţă pentru medicină şi zootehnie şi, de asemenea, o serie de noi hormoni consideraţi ca fiind de perspectivă pentru combaterea dăunătorilor agricoli. Se dă o nouă schemă tehnologică de producere a hormonilor, aplicată la scară productivă. Se propun o serie de noi căi de sinteză ale unor compuşi din categoria steroizilor.

TORGOV, I. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., nr. 2, febr. 1982, p. 299—317.

G.G.

MEDICAMENTE

Tablete cu eliberare controlată. 2. Un studiu asupra tabletelor de chinidină şi bisulfat de chinidină comprimate cu granulări de etilceluloză. Etilceluloza este un adjuvant obişnuit în tehnologia tabletării. Scopul studiului autorilor a fost stabilirea factorilor care imprimă caracteristicile finale ale tabletelor ce conţin etilceluloză. În special s-a urmărit obţinerea unor tablete cu dezintegrare lentă şi formulări cu eliberare înceată a medicamentului. Drept medicamente s-au ales chinidină şi bisulfat de chinidină, iar drept lichide de granulare, diclormetanul, în cazul chinidinei, şi diclormetanul sau apa, în cazul bisulfatului de chinidină. Diferenţele principale, adică solubilităţile diferite ale ingredientelor la granularea chinidinei sau bisulfatului de chinidină şi etilcelulozei, influenţează structura granulelor şi cea a tabletelor corespunzătoare. Presiunea de comprimare nu are, însă, o influenţă semnificativă asupra vitezei de eliberare a medicamentelor din tablete.

JUSLIN, M. SOTHMANN, A. şi TANSKANEN, P., Pharm. Ind., 43, nr. 11, noiem. 1981, p. 1153—1157.

E.B.

Cu privire la dizolvarea pulberilor şi dispersiilor solide de clorotiazidă. A fost cercetată influenţa diferiţilor factori asupra vitezei de dizolvare a clorodiazitei. S-a constatat că natura mediului de dizolvare influenţează puternic viteza de dizolvare. Astfel, dacă la o soluţie 1% de clorotiazidă în acid clorhidric se adaugă Tween 80 (0,03%), viteza de dizolvare este mai mică, pe cînd un adaos de cetrimidă (0,03%) măreşte viteza de dizolvare. Studiindu-se comportarea la dizolvare a medicamentului în granulaţii diferite în soluţie 1% HCl şi soluţie 1% HCl conţinînd 0,03% Tween 80, s-a observat că eficienţa la dizolvare creşte marcant cu descreşterea diametrului mediu al particulelor, pînă la particule de 116—300 μm, cînd această influenţă este extrem de slabă. Dependenţa vitezei de dizolvare de mărimea particulelor de clorotiazidă este mai pronunţată în mediul de dizolvare care conţine Tween 80. Cînd clorotiazida este precipitată în prezenţă de Tween 80 sau cetrimidă, viteza de dizolvare este mai mică decît atunci cînd medicamentul este precipitat în apă distilată. Sub formă de dispersii cu polietilenglicoli, polivinilpirolidonă, dextroză şi zaharoză, clorotiazida are o viteză de dizolvare mai mare decît atunci cînd se găseşte sub formă de pulbere. Cele mai bune rezultate s-au obţinut la dispersiile solide cu polivinilpirolidonă.

SALAMA, H. A., AMMAR, H. O., KASSEM, M. A. şi EL-RIDY, M. S., Pharm. Ind., 44, nr. 12, dec. 1981, p. 1242—1245.

E.B.

LACURI

Cu privire la mecanismul depunerii de lacuri prin electroforeză catodică. În ultimii ani, lăcuirea prin electroforeză catodică a dobîndit o mare răspîndire datorită interesului ştiinţific şi însemnătăţii economice. Pentru studiul mecanismului procesului şi găsirii unei eventuale corelaţii între structura polimerului, capacitatea de depunere şi formarea peliculei, autorii au sintetizat polimeri-model cu conţinuturi variate de grupe amino terţiare şi grupe cuaternare de amoniu. Pentru aceste produse s-au folosit următorii monomeri: metacrilat de dimetilaminoetil, acrilat de 2-etilhexil, stiren, acrilat de 3-hidroxipropil. Ca solvent pentru polimerizare s-a foloist metiletilcetona. La separarea catodică, la catod se formează ioni OH, care trec sărurile de amoniu polimere, uşor solubile, în amine insolubile. Prin reducerea protonilor se formează hidrogen la catod. În practică, drept catod s-a folosit un disc rotativ. Legităţile pentru separarea sărurilor polimere ale aminelor terţiare la catod sînt analoge cu cele care determină depunerea policarboxilaţilor la anod, în timp ce compuşii cuaternari de amoniu manifestă o comportare diferită. S-a constatat că separarea catodică este mai puţin influenţată de materialul electrozilor d ecîtseparearea anodică. Totuşi, şi la separarea catodică, materialul electrozilor are influenţă asupra separării, şi această influenţă nu poate fi neglijată atunci cînd sînt folosite metale sensibile la alcalii, ca, de exemplu, aluminiul.

SPOOR, H. şi SCHENK, H. U., Farbe Lack, 88, nr. 2, febr. 1982, p. 94—100.

E.B.

PETROCHIMIE

Obţinerea de hidrocarburi uşoare din uleiuri grele — procedee şi dezvoltări. Hidrocarburile uşoare pentru sectorul de transporturi, precum şi benzina brută pentru petrochimie reprezintă produse din uleiuri minerale ale viitorului. În măsură crescîndă ele trebuie obţinute prin cracare din distilate grele (motorina de vid) şi uleiuri grele. Procedeele de cracare mai sînt denumite în industria uleiurilor minerale „procedee de conversie". Uleiurile grele manifestă o serie de caracteristici care acţionează asupra tehnologiei şi economicităţii conversiei: conţinut mai redus de apă decît ţiţeiurile convenţionale, existanţa unor metale legate organic, prezenţa de asfaltene, conţinuturi mai mari de sulf şi azot. Procedeele de cracare aplicate industrial sînt cracarea termică, cracarea catalitică şi hidrocracare catalitică. În articol sînt descrise aceste procedee. Atenţie se acordă procedeelor de cracare, aplicate industrial la uleiuri grele cu conţinut de metale şi asfaltene. Se descrie, de asemenea, obţinerea de uleiuri grele şi ţiţei sintetic din nisipuri petroliere. În final sînt discutate tendinţele de dezvoltare a procedeelor de conversie a uleiurilor grele şi de obţinere a uleiurilor din şisturi bituminoase.

WEITKAMP, J., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 2 febr. 1982, p. 101—107.

E.B.

Obţinerea de benzină-auto din cărbune sau gaze naturale. Există trei procedee fundamentale pentru obţinerea de benzină: sinteza Fischer-Tropsch, procedeul Mobil-MTG şi hidrogenarea cărbunilor. Aceste trei procedee se deosebesc, între altele, prin starea de dezvoltare şi gradul de acţiune. Procedeul Fischer-Tropsch, pe bază de gaz de sinteză obţinut din cărbune, este aplicat de aproape 30 de ani. Varianta lui modernă, procedeul Syntol, a fost aplicat industrial acum un an. La procedeul Mobil-MTG, dehidrogenarea metanolului la benzină cu cifră octanică mare, pe catalizator fix, este experimentat de ani de zile în instalaţii de laborator şi pilot, astfel încît aplicarea lui în instalaţii industriale nu mai prezintă riscuri. Spre deosebire de acesta, există părerea experţilor că aplicarea hidrogenării cărbunilor ar putea avea loc cel mai devreme, pe scară industrială, în 1990. În articol se discută numai integrarea sintezei Mobil într-o instalaţie modernă de metanol. Sînt cercetate două materii prime: gaze naturale şi huilă. Pentru obţinerea unei benzine cu cifră octanică mare din gaze naturale, prin intermediul metanolului, sînt considerate calea convenţională „Steam-reforming" (reformarea vaporilor de apă) şi o combinaţie de „Steam-reforming" şi scindarea autotermică Lurgi. În cazul cînd materia primă este cărbunele, se cercetează două concepte diferite, obţinerea de benzină ca atare, singură, şi obţinerea de benzină şi gaz de sinteză. Cea de-a doua cale este mai avantajoasă datorită conţinutului mai ridicat de metan în gazul de cărbune Lurgi şi o îmbunătăţire sensibilă a gradului de acţiune termic. Sînt discutate, comparativ, gradele de acţiune termice la cele patru procedee descrise şi costurile pentru obţinerea benzinei-auto după aceste procedee.

CORNELIUS, G., HILSEBEIN, W. şi SUPP, E., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 2, febr. 1982, p. 119—129.

E.B.

Mecanismul recuperării uleiului rezidual cu agenţi activi de suprafaţă. Metodele de recuperare a uleiului rezidual constau în principal în micşorarea forţelor de reţinere capilară şi a vîscozităţii. Pentru optimizarea recuperării cu agenţi activi de suprafaţă este esenţială formarea

de microemulsii de apă în ulei. Cînd se realizează condiţiile inversării de faze, microemulsia se stabilizează între fazele de ulei şi de apă, condiţiile de echilibru conducînd la formarea unei pungi de ulei. Încercările de laborator au arătat că microemulsia, care conţinea aproape în întregime agentul activ de suprafaţă adăugat iniţial, putea fi recuperată şi refolosită în sistem. S-a constatat că este necesară folosirea unui amestec de agenţi activi de suprafaţă pentru realizarea unui film interfacial monomolecular.

NEUMANN, H. J., PACZYNSKA-LAHME, B. şi OBAH, B., Erdoel-Erdgas-Z., 98, nr. 3, mart. 1982, p. 96-99.

I.B.

Reformarea cu abur a hidrocarburilor superioare. În condiţii normale de operare, reformarea cu abur a hidrocarburilor superioare este ireversibilă. Principala problemă care apare la reformarea acestor hidrocarburi este riscul formării de carbon, ceea ce măreşte căderea de presiune pe tuburi şi poate conduce la blocare parţială sau totală a acestora. Parametrul cel mai important, care afectează formarea carbonului este raportul abur/hidrocarbură. Cercetările efectuate privind modalităţile de formare a carbonului, confirmate de date experimentale şi industriale, au arătat că pentru o hidrocarbură dată şi o temperatură fixată, carbonul se formează numai sub o anumită valoarea critică a raportului abur/hidrocarbură. Acest raport critic creşte cu temperatura şi este puternic influenţat de tipul catalizatorului.

TOTTRUP, P. B. şi NIELSEN, B., Hydroc. Process., 61, nr. 3, mart. 1982, p. 89—91.

I.B.

COROZIUNE

Depunerea electrolitică a unor pelicule de crom aliate cu vanadiu. În vederea obţinerii unor pelicule de protecţie din crom cu caracteristici superioare, s-a cercetat depunerea electrolitică a aliajelor Cr-V din băi cu un adaos organic-cloramina B. S-a folosit un electrolit de compoziţia: anhidridă cromică — 250 g/l; acid sulfuric-3-5 g/l; acid vanadic -10—30 g/l; cloramina B 2—6 g/l. Electroliza s-a efectuat la 323—343 K, la o densitate de curent de 30—100 A/dm^2. Prin introducerea în electrolit a cloraminei B procesul se intensifică, se măreşte randamentul de curent şi creşte viteza de depunere. De asemenea, se îmbunătăţesc caracteristicile fizicomecanice ale depunerii.

SLUGER, M. A., TOK, L. D., IONÎCEVA, N. S. şi BELOGLAZOV, V. I. Izv. Vissih. Ucebn. Zaved. Him. Him. Tehnol., 25, nr. 1, ian. 1982, p. 83—86.

G.G.

Reducerea coroziunii pe partea gazelor de ardere a cazanelor încălzite cu produse petroliere, prin metode chimice. Se trec în revistă problemele legate de coroziunea şi depunerile pe partea gazelor de ardere şi se descriu metodele posibile de prevenire. Se studiază utilizarea de aditivi. S-a efectuat un test de comportare în timpul funcţionării pe un aditiv furnizat de firma Betz (Austria) pentru reducerea coroziunii unui cazan încălzit cu produse petroliere conţinînd compuşi de sulf. La concentraţia optimă a aditivului, viteza de coroziune descreşte cu 65%, raportat la descreşterea concentraţiei SO_3 în gazele de ardere.

BENES, H. şi VASS, Ö., Korróziós Figyelö, 22, nr. 1, 1982, p. 14—16.

A.W.

Modelarea instabilităţilor apărute la studiul potenţiostatic al tranziţiei activ-pasiv. Autorii au studiat, cu ajutorul celulei artificiale simulînd curbe de polarizare, instabilităţile apărute în domeniul de potenţial al tranziţiei activ-pasiv, în cazul polarizării anodice a metalelor. Ei au stabilit că tendinţa de oscilaţie depinde în mod complex de proprietăţile potenţiostatului utilizat şi de condiţiile de impedanţă ale celulei de măsurare.

LENGYEL, B. şi MÉSZÁROS, L., Kórróziós Figeylö, 22, nr. 1, 1982, p. 3—14.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea gazelor reziduale din industria pigmenţilor cu ajutorul unor deşeuri din producţie. Gazele reziduale din producţia TiO_2 pigment, provenite din cuptoarele de calcinare a acidului metatitanic, conţin 10—19%O_2, 5—8%CO_2, precum şi 0,0008—0,0034 kg/m^3 SO_2, 0,0004—0,001 kg/m^3 SO_3, 0,0032—0,006 kg/m^3 TiO_2 sub formă de pulbere antrenată.
A fost pusă la punct o nouă tehnologie de purificare a gazelor, bazată pe trecerea acestora prin soluţii de sulfat feros, rezultate ca deşeu în producţia de TiO_2 pigment. Absorbţia s-a efectuat la temperaturi de 293—373 K. Prin studiul cineticii procesului de absorbţie, au fost stabilite condiţiile tehnologice optime ale absorbţiei.

ZVEAGHINŢEV, G. L., STRELŢOV, V. V. şi KARPOVICI, E. A., Izv. Vissih. Ucebn. Zaved., Himi. Him. Tehnol., 25, nr. 1, ian. 1982, p. 79—82.

G.G.

DIVERSE

Utilizarea unui calculator programabil pentru prevederea concentraţiilor de medicament în ser. Nivelele de medicament în ser după administrări repetate intramusculare sau orale pot fi prevăzute cu ajutorul unui calculator programabil ieftin. Aceste calcule sînt bazate pe un model deschis cu un compartiment, cît şi pe absorbţie şi eliminare de ordinul întîi. Programul elaborat a fost depozitat pe cartelă magnetică. Se dau o descriere amănunţită a programului şi instrucţiuni de utilizare a lui. Folosirea programului nu necesită intervenţia unui personal de specialitate. Se dau cîteva exemple.

MESSORI, A., DONATICORI, G. C. şi TENDI. E., Boll. Chim. Farm, 120, nr. 11, noiem. 1981, p. 646—656.

A.W.

Profilul farmacologic al unui nou medicament derivat de la amantadină, cu activitate antidepresivă. Amantadina este un medicament antiviral, utilizat în terapeutică şi care posedă anumite acţiuni farmacologice asupra sistemului nervos central considerate drept efecte secundare. Aceste proprietăţi farmacologice pot fi accentuate la unii derivaţi de amantadină. Într-adevăr, MR 708 (esterul acetilamino-3-fenil-propionic al amantadinei) manifestă o activitate antidepresivă considerabilă în testele neurofarmacologice specifice pe animale, ceea ce relevă utilizarea potenţială a acestui medicament drept un agent antidepresiv, psihostimulator şi nootropic. În prezenta notă sînt rezumate rezultatele testelor farmacotoxicologice efectuate pe acest produs, înainte de publicarea detaliată a acestora.

QUADRO, E., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 11, noiem. 1981, p. 627—630.

A.W.

Noi utilizări ale sudurii MIG/MAG a fontei ductile. Utilizările crescînde ale fontei ductile (GGG), de exemplu în construcţia de instalaţii şi aparate au ridicat noi probleme privind sudabilitatea acestui grup de materiale de construcţie. După o scurtă trecere în revistă a problemelor metalurgice şi metalografice ale sudării prin topire a materialelor turnate cu conţinut ridicat de carbon, se prezintă noi obiective ale activităţii de cercetare în acest domeniu. Primele rezultate arată că se întrevăd noi utilizări pentru sudarea fontei cu aceleaşi calităţi de sudare ca şi ale grafitului nodular.

NEUBERT, V., Chem. Ind. 105, (XXXIV), nr. 3, mart. 1982, p. 162—164.

A.W.

Indicatori tehnico-economici '82

Continuare din nr. 6

12. *ANHIDRIDA FTALICĂ*

Procedeul BASF

Acest procedeu constă din obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea ortoxilenului cu aer în prezența unui catalizator pe suport, într-un reactor multitubular cu pat fix. Aerul atmosferic folosit ca agent de oxidare este în prealabil filtrat, comprimat și preîncălzit. Ortoxilenul, de asemenea preîncălzit este vaporizat în curentul de aer cald. Căldura de reacție este valorificată sub formă de abur care parțial este folosit în instalație, excesul fiind debitat pentru alte utilizări.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite și apoi introduse în desublimatoare în care vaporii de anhidridă ftalică se condensează sub formă de cristale. Desublimatoarele sînt alternativ răcite sau încălzite pentru a colecta sau evacua anhidrida ftalică desublimată. Din desublimatoare anhidrida ftalică brută topită este trimisă la un rezervor care alimentează instalația de purificare. Gazele reziduale care conțin produse secundare (urme de anhidridă ftalică și unele cantități de anhidridă maleică) ori sînt spălate cu apă pentru recuperarea anhidridei maleice și apoi răspândite în atmosferă, ori sînt incinerate.

Anhidrida ftalică brută este supusă unui pretratament termic pentru conversia micilor cantități de acid ftalic existente în anhidridă și apoi distilată în două trepte.

Folosind un nou catalizator care permite introducerea în reactor a unui amestec de aer—ortoxilen cu un conținut de 60 g ortoxilen/m³, un singur reactor de anhidridă ftalică poate produce 45 000 t/an. Ortoxilenul folosit ca materie primă trebuie să aibă o concentrație minimă de 95%. Activitatea catalizatorului permite obținerea a 1 090 kg anhidridă ftalică pură dintr-o tonă de ortoxilen (calculat în 100%) cu ajutorul de 600 gr. catalizator.

Anhidrida ftalică rezultată prin procedeul descris are următoarele caracteristici:

— concentrație, %	min. 99,9
— acid ftalic, %	max. 0,01
— anhidridă maleică, %	max. 0,02
— acid benzoic, %	max. 0,02
— carbon în stare topită,	5 Hazen
Testul de stabilitate de căldură	10—20 Hazen
Punct de solidificare, °C	131

Pînă în anul 1981 procedeul a fost folosit în 21 de instalații cu o capacitate totală de producție de 860 000 t/an fiind aplicat în circa 40% din capacitatea totală de producție de anhidridă ftalică a țărilor capitaliste.

Procedul Von Heyden

Acest procedeu permite obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea cu aer atît a ortoxilenului, cît și a naftalinei folosind fie catalizatori diferiți, fie un catalizator nou, unic pentru ambele materii prime.

În acest procedeu aerul filtrat și comprimat este încălzit la temperaturi între 140—160°C și încărcat cu vapori de naftalină sau de ortoxilen. Amestecul este introdus într-un reactor vertical multitubular umplut în spațiul tubular cu un catalizator ale cărui granule au formă sferică sau inelară. În spațiul intertubular circulă un amestec de săruri topite care preia căldura de reacție menținînd constantă temperatura din reactor. Căldura este valorificată sub formă de abur de înaltă presiune. Gazele rezultate din reactor sînt răcite în prealabil cu valorificarea căldurii și apoi introduse în desublimatoare cu activitatea alternativă în care anhidrida ftalică brută se condensează sub formă de cristale. Periodic desublimatoarele se încălzesc pentru topirea și evacuarea anhidridei ftalice brute. Gazele evacuate din desublimatoare sînt spălate cu apă și apoi evacuate în atmosferă sau arse. Anhidrida ftalică brută este supusă în prealabil unui pretratament termic la presiunea atmosferică sau la presiune redusă și apoi distilată.

În funcție de calitatea materiei prime folosite dintr-o tonă de ortoxilen rezultă 1 050—1 090 kg anhidridă ftalică. În cazul folosirii naftalinei dintr-o tonă rezultă 940—980 kg anhidridă ftalică. Noul catalizator universal permite obținerea a 920—950 kg anhidridă ftalică dintr-o tonă de naftalină sau 1 010—1 030 kg anhidridă ftalică dintr-o tonă de ortoxilen. Durata de utilizare a catalizatorului este de minimum 3 ani. Capacitatea maximă de producție a unui reactor este de 45 000 t/an. Procedeul descris este utilizat în 65 de instalații cu o capacitate totală de producție de 1 300 000 t/an. Dintre acestea 41 de instalații folosesc ca materie primă numai ortoxilenul.

13. AMONIACUL

Procedeul Haldor-Topsoe

Acest procedeu ce prezintă consumuri energetice reduse permite obținerea amoniacului anhidru folosind ca materii prime hidrocarburile gazoase, lichide sau solide.

În cazul folosirii ca materii prime de hidrocarburi gazoase sau lichide al cărui punct de fierbere final nu depășește 240°C, prima etapă în fabricarea amoniacului constă din desulfurarea acestora. Aceasta constă din trecerea hidrocarburilor peste un strat încălzit de oxid de zinc la temperatura de 420°C, cu formare de sulfură de zinc. În cazul în care hidrocarburile folosite ca materie primă la sinteza amoniacului conțin compuși cu sulf ce nu reacționează cu oxidul de zinc în condițiile arătate, înainte de desulfurare este necesară o hidrogenare. După desulfurare, hidrocarburile sînt supuse unei reformări cu vapori de apă. Acest proces decurge în două etape. Prima etapă, reformarea primară, are loc într-un cuptor tubular încălzit pe pereții laterali cu ajutorul unor arzătoare amplasate la diferite nivele. Reformarea secundară, cea de-a doua etapă a procesului, este autotermă. Conținutul caloric al gazelor rezultate de la reformarea secundară este utilizată la obținerea aburului de înaltă presiune și la preîncălzirea apei de alimentare.

Conversia oxidului de carbon din gazele rezultate de la reformare are loc de asemenea în două faze. Prima fază de conversie are loc la temperatura de 230°C în prezența unui catalizator de cupru în timp ce a doua fază are loc la temperatura de 180°C în prezența unui catalizator cu o mare activitate. Căldura de reacție este valorificată la preîncălzirea apei necesare aburului de înaltă presiune. Eliminarea bioxidului de carbon are loc printr-o absorbție fizică care nu necesită căldură pentru regenerare. Urmează apoi procesul de metanare pentru eliminarea urmelor de oxid și de bioxid de carbon din gaze.

Sinteza amoniacului are loc în reactorul Topsoe S—200 cu curgere radicală la presiuni între 140 și 270 at. în funcție de temperatura apei de răcire și de alegerea compresorului.

În cazul folosirii ca materie primă de hidrocarburi lichide grele sau solide, respectiv cărbuni, aceștia sînt transformați în gaze de sinteză prin gazificare. Conversia oxidului de carbon se face cu ajutorul catalizatorului SSK ce prezintă o activitate ridicată chiar și în prezența compușilor cu sulf. Acest catalizator realizat de Compania Exxon a fost aplicat industrial de compania Topsoe. Urmează eliminarea hidrogenului sulfurat și a bioxidului de carbon, folosind procese de absorbție fizice, precum și metanarea. Gazele de sinteză sînt trimise apoi în instalația de sinteză a amoniacului.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de amoniac în funcție de materia primă folosită sînt următoarele:

	Gaze naturale	Combustibili grei
Materii prime și combustibil kcal.	$7{,}0.10^6$	$8{,}5.10^6$
Abur, t	0	0
Apă de răcire, m³	270	312
Energie electrică, kWh	9	48

Procedeul descris este utilizat pe plan mondial în peste 120 de instalații.

Procedeul Uhde

Acest procedeu permite obținerea amoniacului din hidrocarburi gazoase, asigurînd consumuri energetice reduse. În vederea realizării unor consumuri energetice minime s-au adoptat următoarele soluții:

— s-au folosit turbine de gaz oriunde acest lucru a fost posibil. Astfel compresoarele de aer sînt acționate de turbine cu gaz, iar gazele reziduale fierbinți rezultate din turbină sînt folosite ca aer de combustie în reformerul primar;

— s-a folosit un generator de abur combinat cu un supraîncălzitor pentru valorificarea căldurii gazelor rezultate de la reformerul secundar;

— s-a utilizat o presiune de lucru de 41 at. la reformare în loc de 33 at cît este utilizată în instalațiile convenționale, asigurîndu-se aceeași perioadă de utilizare a fasciculului tubular;

— eliminarea bioxidului de carbon s-a realizat printr-un procedeu fizic (Selexol) regenerarea absorbantului avînd loc prin scăderea presiunii și nu prin consum de căldură;

— folosirea unei instalații de frig pe principiul absorbției care acoperă tot necesarul de frig pentru eliminarea bioxidului de carbon și pentru sinteza și răcirea amoniacului la — 33°C.

— presiunea folosită la sinteza amoniacului a fost de 190 at și poate fi realizată folosind un singur compresor:

— reactorul de sinteză a amoniacului a fost răcit indirect fiind echipat cu 3 schimbătoare de căldură montate între straturile de catalizator. Consumul specific de materie primă și energie considerînd că gazele naturale folosite sînt introduse la o presiune de 15 at este de 28,9 GJ/t de amoniac lichid la — 33°C.

Procedeul descris este aplicat în mai multe instalații.

Procedeul Kellogg

Acest procedeu care se caracterizează printr-o reformare cu vapori a hidrocarburilor la o presiune ridicată asigură obținerea amoniacului cu consumuri energetice reduse. Procedeul se caracterizează printr-un grad înaintat de recuperare a căldurii și prin folosirea compresoarelor centrifugale.

În procesul de reformare a hidrocarburilor cu ajutorul vaporilor de apă, circa 70% din cantitatea de hidrocarburi folosite ca materie primă sînt transformate în gaze de sinteză în primul reformer în prezența unui catalizator pe bază de nichel. În al doilea reformer în care se introduce și aer pentru a acoperi necesarul de azot, căldura rezultată din combustia gazelor parțial reformate asigură energia necesară reformării întregii cantități de gaze introduse. Gazele rezultate de la al doilea reformer sînt răcite cu recuperarea căldurii și introduse în instalația de eliminare a oxidului de carbon al cărui reactor conține două tipuri de catalizator și anume unul convențional pentru temperaturi ridicate și altul pentru temperaturi joase. Din reactor gazele sînt trimise în instalația de separare a bioxidului de carbon care poate fi de tipul Selexol, monoetanolamină, sau carbonat de potasiu fierbinte.

După eliminarea bioxidului de carbon gazele sînt supuse unui proces de metanare pentru îndepărtarea oxidului și bioxidului de carbon rezidual. Gazul de sinteză pur astfel preparat este comprimat și amestecat cu un flux de gaze reciclat care este introdus în ultima treaptă a compresorului. Amestecul de gaze este introdus în reactorul de sinteză a amoniacului. Din reactor gazele rezultate sînt răcite. Amoniacul este condensat și separat sub formă lichidă de gazele ce sînt reintroduse în circuit.

Presiunea de lucru în reformerul primar variază între 28 și 35 at. Presiunea de lucru în instalația de sinteză a amoniacului depinde de mărimea instalației și de alegerea compresorului. Instalațiile de capacități mari care permit folosirea de compresoare centrifugale folosesc presiuni de lucru între 140 și 300 at.

Noile proiecte axate pe reducerea consumurilor energetice, permit în raport cu cele mai vechi, o reducere a consumurilor energetice cu pînă la 40%.

Pînă în prezent procedeul este aplicat în peste 120 de instalații industriale în funcțiune sau în curs de construcție. Compania Kelogg apreciază că peste jumătate din capacitățile de amoniac construite pe plan mondial în deceniul trecut folosesc acest procedeu.

Procedeul Lurgi

Acest procedeu în care materia primă o constituie cărbunele măcinat permite obținerea simultană a amoniacului și a unor gaze combustibile.

Procedeul Lurgi include următoarele faze:

— gazificarea cărbunilor sub presiune;
— conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon;
— purificarea gazelor cu ajutorul procedeului Rectisol;
— spălarea gazelor purificate cu azot lichid;
— reformarea cu vapori de apă a fracțiunii de metan;
— separarea criogenică a gazelor;
— sinteza amoniacului;
— prelucrarea apelor reziduale.

Cărbunele este gazificat cu oxigen și vapori de apă la presiunea de 30 at., într-un reactor cu pat mobil în care uscarea devolatilizarea și gazificarea are loc cu un randament termic de peste 90%.

Un singur gazificator prelucrează o cantitate de cărbune echivalentă cu 400 — 800 GJ/h.

Gazele rezultate sînt supuse conversiei oxidului de carbon fără adaos suplimentar de abur, astfel ca, conținutul în oxid de carbon să fie între 1 și 5%. După această conversie, ele sînt răcite cu recuperarea căldurii și introduse într-o instalație Rectisol pentru eliminarea bioxidului de carbon, a compușilor cu sulf și a altor impurități. Din această instalație, dacă se dorește se poate obține bioxid de carbon pur.

Gazele purificate ieșite din instalația Rectisol sînt spălate cu azot lichid, li se adaugă azot pentru sinteza amoniacului sau fracțiunea de metan este supusă reformării cu vapori și reciclată în instalația Rectisol pentru purificare finală.

În cazul în care se urmărește obținerea simultană cu amoniacul și a unor gaze de sinteză sau combustibile, este necesară o separare criogenică.

Fracțiunile lichide rezultate de la gazificarea cărbunilor sînt prelucrate prin procedeul Phenosolvan pentru eliminarea fenolilor și a amoniacului. Efluenții sînt supuși unei epurări biologice după care apa poate fi reutilizată.

Consumurile specifice de materii prime pe tona de amoniac sînt următoarele:

— cărbuni pentru gazificare, GJ/t	37 — 34
— cărbuni pentru aburi, GJ/t	18 — 28
— total consum de cărbuni, GJ/t	50 — 56
— oxigen, nm³	250 — 400 nm³
— abur inclus în consumul de cărbuni de mai sus	1,0 — 2,5 t

În funcție de necesități rezultă și gaze combustibile.

Procedeul descris este aplicat în patru instalații industriale

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

Leipziger Messe

Deutsche Demokratische Republik

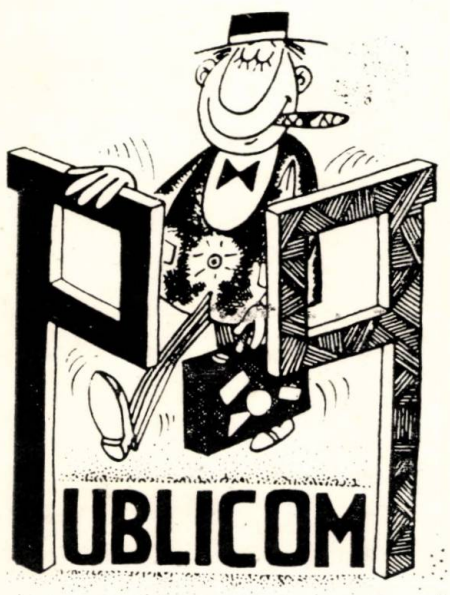
5.-11.9.1982

ÎN AȘTEPTAREA DUMNEAVOASTRĂ

Sectorul « Chimie » prezintă o privire de ansamblu asupra ofertei internaționale. Firme cunoscute din 23 de țări vor expune pe o suprafață de circa 19 500 m². Prin exponatele din ramurile industriale înrudite se oferă posibilitatea obținerii de informații multiple și de orientare. Circa două treimi din tranzacțiile anuale ale întreprinderilor de comerț exterior din țara gazdă, Republica Democrată Germană, sînt negociate și încheiate la Tîrgul de la Leipzig.
Un program de manifestări tehnico-științifice oferă o privire complexă asupra acestei ramuri industriale și îmbină informarea tehnică cu demonstrațiile practice în cadrul standurilor expoziționale.

LA REVEDERE, LA LEIPZIG !

Informații și legitimații pentru vizitarea tîrgului pot fi obținute la ONT Carpați sau Secția comercială de pe lîngă Ambasada R.D.G. în R. S. România, Str. Dumbrava Roșie 4, București. ONT Carpați organizează pentru experți excursii în grup cu participarea gratuită la vizite și conferințe de specialitate.



If you want to enter the Romanian market, do it the right way!

We create, organize and carry out for you:

- Symposiums
- Conferences
- Technical demonstrations
- Mobile exhibitions
- Specialized exhibitions
- Direct-mail campaigns
- Radio, television, press and outdoor advertising campaigns

AGENȚIE DE PUBLICITATE PENTRU COMERȚ EXTERIOR

And if there's anything else we can do for you, just name it.
We'll be glad to see you or hear from you.
FOREIGN TRADE PUBLICITY AGENCY

PUBLICOM

FOREIGN TRADE PUBLICITY AGENCY

22, N. Bălcescu Blvd. P.O. Box 875. R 70122 Bucharest, Romania
Tel: 14 75 35. Telex 011 374 camrom. Cables: Publicom Bucharest

a reliable business partner:

ROMANIAN CHEMISTRY

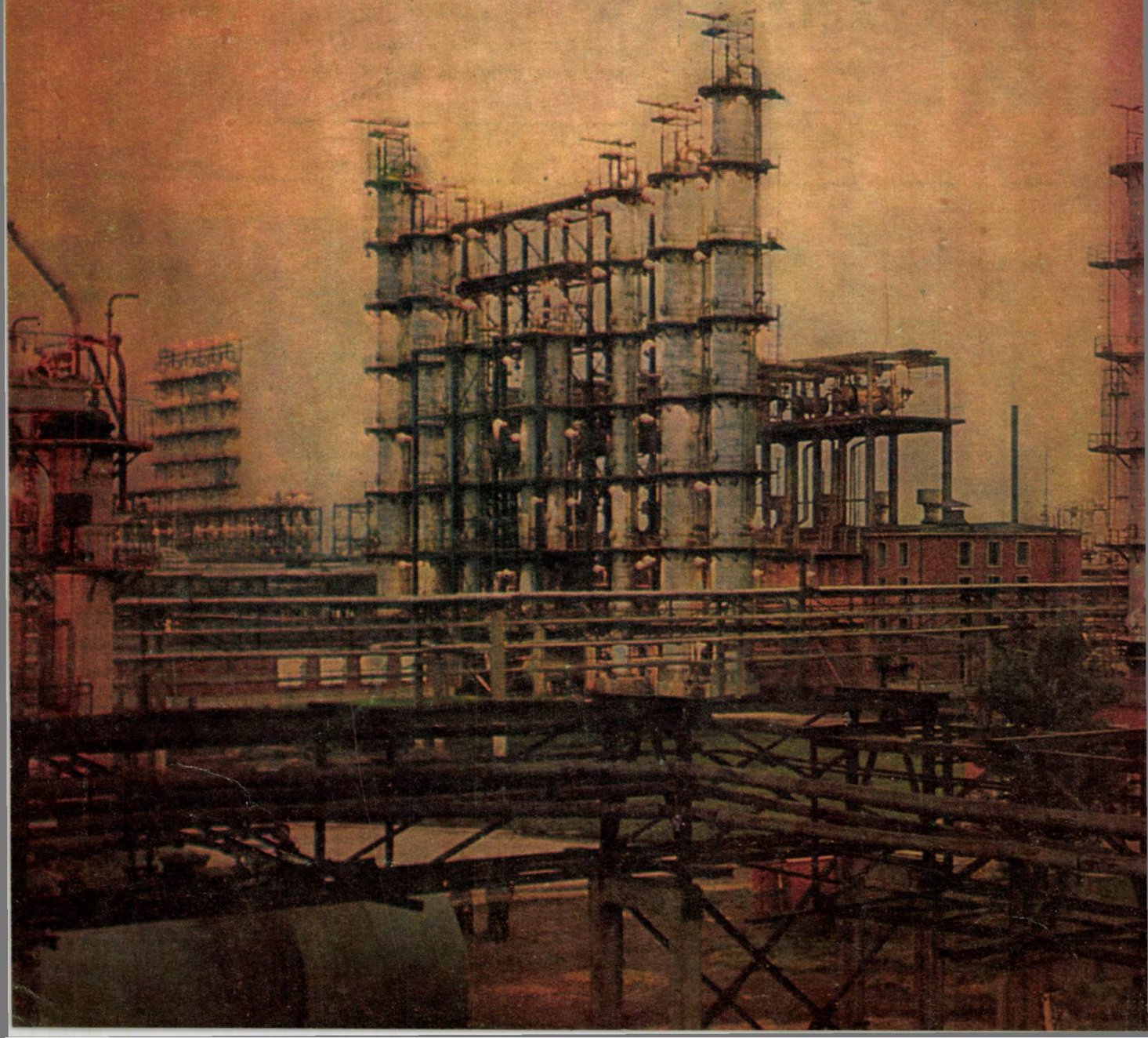
1982 SEP 28

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 110 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT



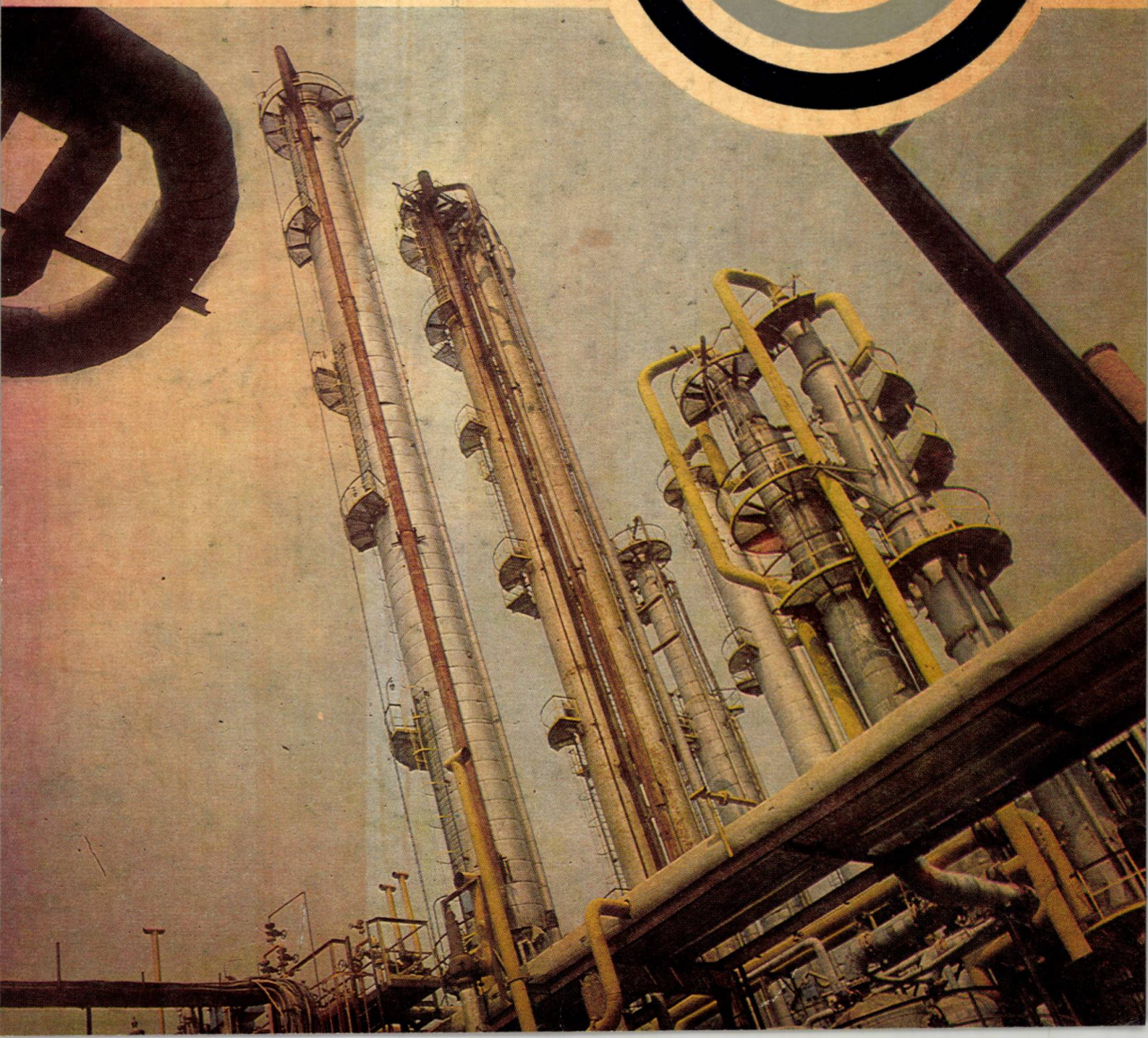
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

august 1982
vol. 33 pag. 697—800
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (8) 697—800 (1982)

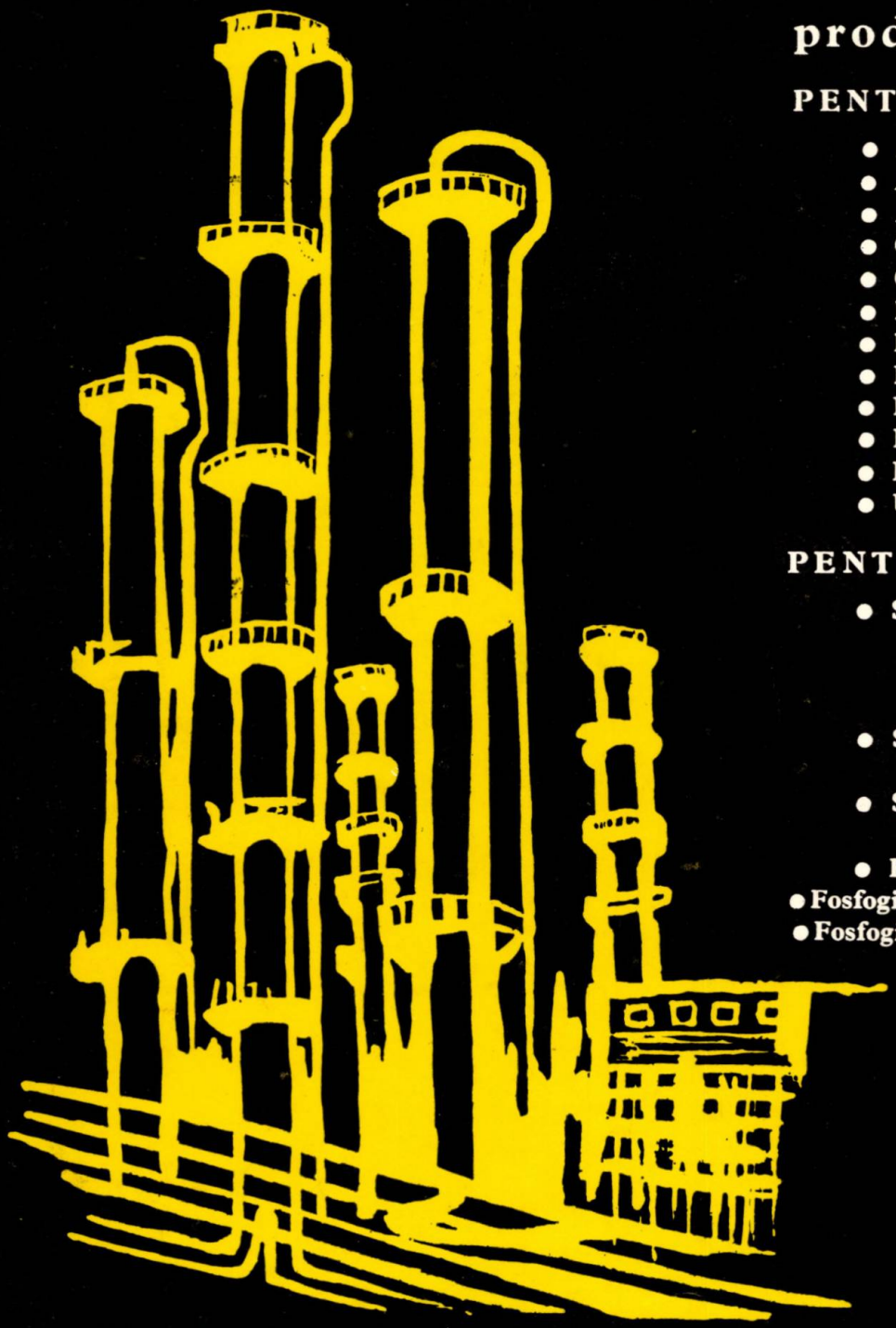
8



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI

Jud. Constanța

Telefon: 14970; Telex: 246



produce:

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 2
- Acid sulfuric reactiv
- Cenuși de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluozirconat de potasiu tehnic
- Hidroxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5);
  Calitatea a II-a (40% P_2O_5);
  Calitatea a III-a (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere:
  Calitatea I (19% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat
  (18–20% P_2O_5)
- Fosforită activată (24% P_2O_5 min.
- Fosfogips – amendament pentru agricul
- Fosfogips pentru industria cimentului

CICh
NĂVODARI

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

August 1982
vol. 33 pag. 697—800
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (8) 697—800

8

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU, VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

Editorial 701

C. CÂRLOGANU
Securitate și risc în industria chimică 703

A. BUZÁȘ, C. FĂGĂRĂȘAN și R. SÁNDOR
Valorificarea N,N-dietilciclohexilaminei. Unele aspecte ale transformării catalitice în fază gazoasă 710

N. NAUM, P. ONU, N. BÎLBĂ, G. MIHĂILĂ și V. ABABI
Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți sintetici. V. Sinteza și caracterizarea structural-texturală a catalizatorului de tip fajazitic 715

M. BOZEȘANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU și G. POP
Piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă 719

GH. BURGHELEA, S. BĂDILESCU, A. MIHOC, V. PĂRĂUȘANU și I. DRIMUȘ
Sinteza și caracterizarea unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{18} 722

D. RADU
Calcularea distanțelor interatomice în sticle 726

E. POPOVICI și M. CRUCEANU
Influența trietanolaminei în cristalizarea hidrotermală a sitelor moleculare 732

T. P. TĂVALĂ, N. G. BRÎNZAN, V. MOSER, M. ZAHARESCU, D. CRIȘAN și M. DOROBANȚU
Reactivitatea oxizilor de fier destinați preparării feritelor 736

C. GHEORGHIU, A. MEGHEA și C. GURAN
Bromo-oxo-complecși ai molibdenului (V) cu derivați de biguanidină. II 741

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU și M. IVAN
Alcalinizarea electrochimică a apelor de zăcămînt de țiței 745

GH. JINESCU, C. BALABAN și M. MITITELU
Hidrodinamica stratului fluidizat pulsat 750

C. LUCA, A. DĂNEȚ și L. BUZILĂ
Determinarea praseodimului, neodimului, samariului și europiului din materiale utilizate în industria electronică 756

A. LUPU, M. ANGHEL, R. AVRAM și P. VITAN
Cosintam 12.5 — inhibitor de coroziune pentru băile de decapare acidă a oțelului și fontei 760

I. MÂNDRU și M. LECA
Flocularea suspensiilor din ape cu polielectroliți cationici 764

S. PORNEALĂ
Considerații asupra instalațiilor frigorifice cu resorbție (cu absorbție repetată) 770

E. NICHIFORESCU și V. CUCU
Mic compendiu al substanțelor naturale din plantele medicinale din R.S.R. studiate în vederea utilizării lor în industria de medicamente 776

SCURTE COMUNICĂRI

O. LANDAUER, C. MATEESCU și O. IULIAN
Viscozitatea sistemului mixt tetrahidrofuran-dioxan 779

R. S. SAXENA și S. K. DHAWAN
Constante de disociere ale monoclorhidratului de L-lisină la diferite temperaturi, tării ionice și în diferiți solvenți organici apoși 780

Noutăți pe meridiane 783 ● **Documentare** 791 ● **Recenzii** 714, 721, 725, 749, 763, 782 ● **Brevete** 744, 769, 775, 778

COPERTA: Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea. Aspect exterior

CONTENTS

C. CÂRLOGANU

Safety and Hazard in the Chemical Industry 703

A. BUZÁŞ, C. FĂGĂRĂŞAN, R. SÁNDOR

Valorification of N,N-diethylcyclohexylamine. Some Aspects of the Catalytic Conversion in Gaseous Phase 710

N. NAUM, P. ONU, N. BÎLBĂ, G. MIHĂILĂ V. ABABI

Toluene Alkylation with Methanol on Synthetic Zeolites. V. Synthesis and Structural-texturale Characterization of the Fajazitic Type Catalyst 715

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU, G. POP

Homogeneous Pyrolysis of n-heptane in the Presence of Water Vapours 719

GH. BURGHELEA, S. BĂDILESCU, A. MIHOC, V. PĂRĂUŞANU, I. DRIMUŞ

Synthesis and Characterization of Some Quaternary Ammonium Salts Based on C_{18} Amines 722

D. RADU

Calculation of Interatomic Distances in Glass 726

E. POPOVICI, M. CRUCEANU

Influence of Triethanolamine on the Hydrothermal Crystallization of Molecular Sieves 732

T. P. TĂVALĂ, N. G. BRÎNZAN, V. MOSER, M. ZAHARESCU, D. CRIŞAN, M. DOROBANŢU

Reactivity of the Iron Oxides Used for Ferrites Manufacturing 736

C. GHEORGHIU, A. MEGHEA, C. GURAN

Bromo-oxo-complexes of Molybdenum with Biguanidine Derivatives. II 741

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU, M. IVAN

Electrochemical Alkalization of the Oil Deposit Waters 745

G. JINESCU, C. BALABAN, M. MITITELU

Hydrodynamics of the Pulsating Fluid Bed 750

C. LUCA, A. DĂNEŢ, L. BUZILĂ

Determination of Praseodime, Neodime, Samarium and Europium in the Materials Used in the Electronic Industry 756

A. LUPU, M. ANGHEL, R. AVRAM, P. VITAN

COSINTAM 12.5 – Corrosion Inhibitor for the Acid Pickling Bath of Steel and Cast Iron 760

S. PORNEALĂ

Considerations on the Refrigeration Plants with Resorbtion (Repeated Absorbtion) 770

E. NICHIFORESCU, V. CUCU

Small Compendium of Natural Substances Obtained from Romanian Medicinal Hubs and Their Use in the Drugs Industry 776

BRIEF REPORTS

O. LANDAUER, C. MATEESCU, O. IULIAN

Viscosity of the Tetrahydrofurane-dioxane Mixed System 779

R. S. SAXENA, S. K. DHAWAN

L-lizine Monochlorohydrate Dissociation Constants at Various Temperatures, Ionic Strengths and in Various Aqueous Organic Solvents 780

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Rîmnicu-Vîlcea Chemical works. Outside Wiew

СОДЕРЖАНИЕ

К. КЫРЛОГАНУ.

Безопасность и риск в химической промышленности 703

А. БУЗАШ, К. ФЭГЭРЭШАН и Р. ШАНДОР.

Утилизация N,N-диэтилциклогексиламина. Некоторые аспекты каталитического изменения, в гозовой фазе 710

Н. НАУМ, П. ОНУ, Н. БЫЛЬБЭ, Г. МИХЭИЛЭ и В. АБАБИ.

Алкилирование толуола метанолом на синтетических цеолитах. V. Синтез и структурно-текстурная характеристика катализатора феяцитного типа 715

М. БОЗЕШАНУ, И. ИОСИФ, Н. И. ИОНЕСКУ и Гь. ПОП.

Гомогенный пиролиз н-гептана в присутствии водяного пара 719

Г. БУРГЕЛЯ, С. БЭДИЛЕСКУ, А. МИХОК и В. ПЭРЭУШАНУ

Синтез и характеристика некоторых четвертичных солей аммония на основе аминов C_{18} 722

Д. РАДУ.

Расчет межатомных расстояний в стеклах 726

Е. ПОПОВИЧ и М. КРУЧАНУ.

Влияние триэтаноламина в гидротермальной кристаллизации молекулярных сит 732

Т. П. ТЭВАЛЭ, Н. Г. БРЫНЗАН, В. МОСЕР, М. ЗАХАРЕСКУ, Д. КРИШАН и М. ДОРОБАНЦУ.

Реакционоспособность окисей железа, предназначенных для получения ферритов 736

К. ГЕОРГИУ, А. МЕГЯ и К. ГУРАН.

Бромо-оксо-комплексы молибдена (V) с производными бигуанидина. II 741

К. ФИРОЮ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ и М. ИВАН.

Электрохимическая алкализация вод нефтяных месторождений 745

Г. ЖИНЕСКУ, К. БАЛАБАН и М. МИТИТЕЛУ.

Гидродинамика пульсированного кипящего слоя 750

К. ЛУКА, А. ДЭНЕЦ и Л. БУЗИЛЭ.

Определение празеодима, неодима, самария и европия в материалах, используемых в электронной промышленности 756

А. ЛУПУ, М. АНГЕЛЬ, Р. АВРАМ и Р. ВИТАН.

COSINTAM 12.5 — ингибитор коррозии для ван кислотной декапировки стали и чугуна 760

И. МЫНДРУ и М. ЛЕКА.

Флокуляция водных суспензий с помощью катионных полиэлектролитов 764

С. ПОРНЯЛЭ.

Соображения по холодильным установкам с ресорбцией (повторной абсорбцией) 770

Е. НИКИФОРЕСКУ и В. КУКУ.

Малый компендиум природных веществ из медицинских растений Румынии, изученных с цельюих использования в фармацевтической промышленности 776

КРАТКИЕ СООБРАЖЕНИЯ.

О. ЛАНДАУЕР, К. МАТЕЕСКУ и О. ЮЛЬЯН.

Вязкость смешанной системы тетрагидрофуран-диоксан 779

Р. С. САКСЕНА и С. К. ДХАВАН.

Константы диссоциации монохлоргидрата L-лизина при различных температурах, ионных силах и в разных водных органических растворителях 780

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România.
ОБЛОЖКА: Химический комбинат Рымнику Вылчеа. Вмежний вид

INHALT

C. CÂRLOGANU

Sicherheit und Risiko in der Chemieindustrie 703

A. BUZÁS, C. FĂGĂRĂŞAN, R. SÁNDOR

Verwertung des N,N-Diäthylzyklohexylamins. Einige Aspekte der katalytischen Umwandlung in der Gasphase 710

N. NAUM, P. ONU, N. BÎLBĂ, G. MIHĂILĂ, V. ABABI

Alkylierung des Toluols mit Methanol auf synthetischen Zeolithen. V. Synthese und strukturell-texturelle Charakterisiesung des Katalysators Typ Fajazit 715

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU, G. POP

Homogene Pyrolyse des n-Heptans in Gegenwart von Wasserdampf 719

G. BURGHELEA,. S BĂDILESCU, A. MIHOC, V. PĂRĂUŞANU

I. DRIMUŞ

Synthese und Kennzeichnung einiger quaternärer Ammoniumsalze aufgrund von C_{18}-Aminen 722

D. RADU

Berechnung der zwischenatomaren Abstände in Glasstoffen 726

E. POPOVICI, M. CRUCEANU

Einfluss des Triäthanolamins auf die hydrothermale Kristallisation der Molekularsiebe 732

T. P. TĂVALA, N. G. BRÎNZAN, V. MOSER, M. ZAHARESCU, D. CRIŞAN, M. DOROBANŢU

Reaktivität der zur Ferritenherstellung bestimmten Eisenoxyde 736

C. GHEORGHIU, A. MEGHEA, C. GURAN

Bromo-Oxo-Komplexverbindungen des Molybdäns (V) mit Derivaten des Triguanidins. II 741

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU, M. IVAN

Elektrochemische Alkalisierung der Erdöllagerstättenwässer 745

G. JINESCU, C. BALABAN, M. MITITELU

Hydrodynamik der pulsierten Wirbelschicht 750

C. LUCA, A. DĂNEŢ, L. BUZILĂ

Bestimmung des Praseodyms, Neodyms, Samariums und Europiums in den in der Elektronik verwendeten Werkstoffen 756

A. LUPU, M. ANGHEL, R. AVRAM, P. VITAN

Cosintam 12.5-Korrosionshemmstoff für die sauren Stahl- und Gusseisenbrennen 760

I. MÂNDRU, M. LECA

Ausflockung der Suspensionen aus Wasser mit kationischen Polyelektrolyten 764

S. PORNEALĂ

Betrachtungen über Kälteanlagen mit Resorption (mit wiederholter Absorption) 770

E. NICHIFORESCU, V. CUCU

Kompendium natürlicher, zwecks Verwendung in der Pharmaindustrie erforschter Wirkstoffe aus der Heilpflanzenflora der S.R.R. 776

KURZNACHRICHTEN

O. LANDAUER, C. MATEESCU, O. IULIAN

Viskosität des Tetrahydrofuran-Dioxan-Mischsystems 779

R.S. SAXENA, S. K. DHAWAN

Dissoziationskonstanten des L-Lysinmonochlorhydrats bei verschiedenen Temperaturen, Ionenstärken, und in verschiedenen wässerigen organischen Lösungsmitteln 780

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202. România

TITELBILD: Das chemische Kombinat — Rîmnicu-Vîlcea. Ansicht

SOMMAIRE

C. CÂRLOGANU

Sécurité et risque dans l'industrie chimique 703

A. BUZÁS, C. FĂGĂRĂŞAN, R. SÁNDOR

Valorisation de la N,N-diéthylcyclohexylamine 710

N. NAUM, P. ONU, N. BÎLBĂ, G. MIHĂILĂ, V. ABABI

Alkylation du toluène à méthanol sur zéolithes synthètiques. V. Synthèse et caractérisation structurale-texturelle du catalyseur de type phajasitique 715

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU, G. POP

Pyrolyse homogène du n-heptane en présence des vapeurs d'eau 719

G. BURGHELEA, S. BĂDILESCU, A. MIHOC, V. PĂRĂUŞANU,

I. DRIMUŞ

Synthèse et caractérisation de quelques sels quaternaires d'ammonium à base d'amines C_{18} 722

D. RADU

Calcul des distances interatomiques en verres 726

E. POPOVICI, M. CRUCEANU

Influence de la triéthanolamine dans la cristallisation hydrothermale des tamis moléculaires 732

T. P. TĂVALĂ, N. G. BRÎNZAN, V. MOSER, M. ZAHARESCU, D. CRIŞAN, M. DOROBANŢU

Réactivité des oxydes de fer destinés à la préparation des ferrites 736

C. GHEORGHIU, A. MEGHEA, C. GURAN

Bromo-oxo-complexes du molibdène (V) à dérivés de biguanidine. II 741

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU, M. IVAN

Alcalinisation électrochimique des eaux de gisement de pétrole 745

GH. JINESCU, C. BALABAN, M. MITITELU

Hydrodynamique de la couche fluidisée pulsée 750

C. LUCA, A. DĂNEŢ, L. BUZILĂ

Détermination du prasséodyme, du néodyme, du samarium et de l'europium des matériaux utiliés dans l'industrie électrochimique 756

A. LUPU, M. ANGHEL, R. AVRAM, P. VITAN

Cosintam 12.5-inhibiteur de corrosion pour les bains de décapage acide de l'acier et de la fonte 760

I. MÂNDRU, M. LECA

La floculation des suspensions existentes dans les eaux avec du polyélectrolytes cationiques 764

S. PORNEALĂ

Considérations sur les installations frigorifiques à réesorption (à absorption répétée) 770

E. NICHIFORESCU, V. CUCU

Petit compendium des substances naturelles des plantes médicinales de R.S.R. étudiées en vue de leures utilisation dans l'industrie des médicaments 776

BRÈVES COMMUNICATIONS

O. LANDAUER, C. MATEESCU, O. IULIAN

Viscosité du système mixte tetrahydrofurrane-dioxane 779

R. S. SAXENA, S. K. DHAWAN

Constantes de dissociation du monochlorhydrate de L-lysine à différentes températures, concentrations ioniques et en différents solvents organiques aqueux 780

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.

LA COUVERTURE: Le combinat chimique de Rîmnicu-Vîlcea. Aspect exterieur

INDUSTRIA CHIMICĂ PE CALEA UNEI CONTINUE DEZVOLTĂRI

Aniversarea a 38 de ani de la înfăptuirea istoricului act de la 23 August 1944 este marcată de angajarea plenară a întregului nostru popor în îndeplinirea prevederilor de dezvoltare economico-socială stabilite de Congresul al XII-lea al partidului, pentru ridicarea pe o nouă treaptă de civilizație și progres a României socialiste. Chezășia tuturor succeselor istorice dobîndite de oamenii muncii din țara noastră în anii construcției socialiste a constituit-o și o constituie conducerea societății de către Partidul Comunist Român, îndeplinirea consecventă de către el a rolului de centru vital al națiunii, de forță politică dinamizatoare a energiilor creatoare ale întregului popor.

Înscriindu-se cu litere de aur în istoria nouă a țării, Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român, din iulie 1965, eveniment cardinal, purtînd pecetea personalității proeminente a gîndirii revoluționare și acțiunii practice pilduitoare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, a imprimat un suflu creator, nou întregii vieți politice, economice și sociale, a determinat mutații calitative profunde, înnoitoare în dezvoltarea forțelor și relațiilor de producție, în perfecționarea structurilor social-politice, în modelarea conștiinței constructorilor socialismului, inaugurînd perioada cea mai fertilă în izbînzi, pe toate planurile, din întreaga existență a României.

În această perioadă, industrializarea s-a afirmat ca opțiune fundamentală a partidului și poporului nostru. Pe baza transpunerii consecvente în viață a acestei politici, printr-un efort propriu remarcabil, România a lichidat starea de înapoiere economică și s-a transformat într-o țară industrial-agrară, cu o industrie puternică și o agricultură în plin progres, care înaintează rapid spre nivelul de țară cu dezvoltare economică medie.

La dezvoltarea impetuoasă a industriei românești un aport deosebit aduce industria chimică, care a devenit o ramură prioritară a economiei noastre naționale îndeosebi după anul 1965.

În Raportul prezentat la Congresul al IX-lea al partidului tovarășul Nicolae Ceaușescu arăta: „Industria chimică are un rol de mare însemnătate în dezvoltarea economiei noastre. Sarcini importante revin industriei chimice în vederea satisfacerii nevoilor agriculturii cu îngrășăminte, biostimulatori și antidăunători, a cererilor de fire și fibre ale industriei textile, a nevoilor de produse chimice pentru celelalte ramuri ale industriei, de medicamente și bunuri de consum pentru populație".

Anii care au trecut de atunci au demonstrat cu strălucire justețea acestei orientări. Industria chimică a avut în acest timp puternicul sprijin al partidului și statului nostru, personal al secretarului general al partidului. Aplicarea în spirit activ, militant a orientărilor și indicațiilor tovarășului Nicolae Ceaușescu a constituit temelia de granit pe care s-a consolidat chimia românească.

În această perioadă chimiștii români au avut aleasa fericire de a se bucura de sprijinul și îndrumarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prin a cărei grijă s-a asigurat o bogată activitate de cercetare și dezvoltare, atît prin specialiștii Institutului central de chimie cît și din alte unități de cercetare.

Potrivit stilului de lucru propriu, conducătorul partidului și statului nostru a efectuat vizite de lucru în aproape toate unitățile principale și noi ale industriei chimice. Numai în ultimele două luni tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu și alte persoane oficiale din conducerea de partid și de stat s-au întîlnit cu muncitori și specialiști din șase întreprinderi și combinate chimice. Ampla analiză a modului cum sînt îndeplinite sarcinile de plan pe anul în curs, cum se acționează pentru înfăptuirea prevederilor actualului cincinal, a evidențiat hotărîrea fermă a colectivelor de oameni ai muncii din aceste unități de a-și mobiliza și mai mult eforturile în vederea transpunerii neabătute în viață a istoricelor hotărîri ale Congresului al XII-lea al P.C.R., a sarcinilor izvorîte din magistrala expunere a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Plenara lărgită a C.C. al P.C.R. din 1—2 iunie a.c.

Cea de a 38-a aniversare a zilei de 23 August, marea noastră sărbătoare națională este un fericit prilej de a înfățișa realizările obținute în industria chimică românească, de noi angajamente pentru colectivele ce lucrează în această ramură, pentru înfăptuirea marilor obiective ale cincinalului 1981—1985 menite să ridice pe noi trepte de progres economia națională.

În decursul ultimelor trei cincinale, au fost puse în funcțiune peste 1500 capacități și obiective de investiții în industria chimică. În perioada 1976 — 1980, s-au realizat numeroase noi capacități de producție dintre care amintim: instalațiile de oxid de etilenă și terpolimeri de la Combinatul petrochimic-Pitești, de cauciuc poliizoprenic de la Combinatul petrochimic-Borzești, de alcool polivinilic și acetali polivinilici de la Întreprinderea chimică Rîșnov, instalația alchilfenol de la Combinatul petrochimic-Brazi, de amoniac de la combinatele chimice Arad, Craiova, Turnu Măgurele, pentru alcool furfurilic și rășini furanice de la Combinatul chimic-Victoria, de intermediari pentru piele sintetică de la Combinatul de fibre sintetice Săvinești, fabrica de furfurol Slobozia, instalațiile de fibre și fire chimice de la Roman și Vaslui, numeroase instalații importante la Combinatul petrochimic Midia-Năvodari și multe altele. De remarcat că peste 95% din capacitățile de producție date în funcțiune în cincinalul trecut au la bază tehnologii de concepție proprie.

În actualul cincinal industria chimică înregistrează un ritm mediu anual de peste 10%, cu o pondere de 12,9% în industria țării. În aceeași perioadă se vor realiza peste 400 noi obiective și capacități de producție. Sporurile de producție urmează să se obțină prin utilizarea în mai mare măsură a materiilor prime din țară — petrol, gaz metan, sare, etc. — prin reducerea sau chiar eliminarea importurilor de materii prime și materiale, creșterea prioritară a sectoarelor producătoare de sortimente cu grad superior de prelucrare.

Petrolul și gazele naturale vor fi utilizate cu prioritate pentru valorificarea lor chimică într-o perspectivă de cît mai lungă durată. Din anul 1980 și pînă în prezent au intrat în funcțiune o serie de instalații tehnologice — acțiunea va continua și în anul viitor — care permit creșterea gradului de prelucrare superioară a țițeiului și completează paleta de materii prime petrochimice. Astfel, la Combinatul petrochimic-Pitești a intrat în funcțiune cea mai mare instalație de dimetiltereftalat, la Combinatul petrochimic-Timișoara se produc oxoalcooli (octanol și butanol), materii prime pentru plastifianți, la combinatele de la Borzești și Brazi se vor produce cauciucuri butadienstirenice și polibutadienice, Întreprinderea de fibre sintetice Roman va produce fire chimice poliamidice pentru anvelope și poliamidice speciale pentru înlocuirea metalelor în piese și organe de mașini.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu, a tovarășei Elena Ceaușescu și a altor persoane din conducerea de partid și de stat la Combinatul petrochimic-Pitești, în întîmpinarea zilei de 23 August, a evidențiat atenția deosebită care se acordă extinderii valorificării superioare a țițeiului. Combinatul pitești-tean, care a înregistrat față de 1975 o creștere cu 40% a valorii produselor obținute dintr-o tonă de țiței și realizează peste 40 de sortimente de produse petroliere și petrochimice, se situează în prezent pe primul loc în țară în domeniul chimizării acestei importante materii prime. S-a subliniat, în această privință, aportul de seamă al specialiștilor unităților Institutului central de chimie la dezvoltarea și modernizarea combinatului, la lărgirea gamei de produse și valorificarea superioară a materiilor prime, care au elaborat și pus aici în practică numeroase tehnologii originale de mare eficiență. Astfel, pe baza cercetărilor originale în combinat lucrează cu bune rezultate o instalație de terpolimeri, cauciuc cu proprietăți deosebite, cu largi utilizări îndeosebi în producția de articole tehnice pentru autovehicule, eliminîndu-se astfel importul. Pe parcursul vizitei a fost evidențiată necesitatea elaborării unui program de cercetare în vederea diversificării în continuare a producției, pentru

reducerea consumurilor de materii prime, materiale și energie, creșterea competitivității pe plan mondial a produselor noastre chimice, pentru valorificarea superioară a tonei de țiței supus prelucrării.

În cadrul dialogului purtat de secretarul general al partidului cu chimiștii din județul Argeș s-a înscris necesitatea dezvoltării producției de normal-parafine, materie primă furnizată de Combinatul petrochimic-Pitești întreprinderii de bioproteine de la Curtea de Argeș. Această preocupare se înscrie pe linia grijii deosebite pe care o poartă tovarășul Nicolae Ceaușescu sectorului de creștere a animalelor, dezvoltării agriculturii socialiste. Acestei griji chimiștii îi răspund cu eforturi deosebite pentru sporirea și îmbunătățirea producției de îngrășăminte chimice, pesticide, biostimulatori, medicamente de uz zoo-veterinar. În ultimul timp au fost create noi sortimente, ca: îngrășăminte lichide cu azot pentru cultura mare, îngrășăminte foliare pentru legume, uree cu microelemente, uree acoperită cu sulf, îngrășăminte complexe cu sulfat de potasiu, nitrofosfați cu microelemente etc., a căror producție poate fi extinsă în funcție de necesitățile agriculturii și de solicitările clienților externi.

În întîmpinarea zilei de 23 August, oamenii muncii dintr-un alt sector important al industriei chimice, cel de fibre chimice, au avut marea bucurie de a primi în mijlocul lor pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe tovarășa Elena Ceaușescu și alte persoane din conducerea de partid și de stat. Vizita la întreprinderea de fire artificiale Suceava a relevat faptul că aceasta face parte împreună cu cele care se construiesc în prezent la Brăila și Dej, dintr-un program de producere a firelor artificiale, inițiat la indicația secretarului general al partidului. Altă unitate vizitată a fost Combinatul de fibre sintetice din Cîmpulung Muscel, construit la indicația secretarului general al partidului în vederea valorificării superioare a unor materii prime obținute în cadrul Combinatului petrochimic-Pitești, și a folosirii forței de muncă disponibile în zonă. Noua unitate chimică este dotată cu utilaje și instalații de înaltă productivitate și complexitate tehnică, realizate în marea lor majoritate în țară, iar noile tehnologii aplicate au fost elaborate și experimentate de specialiștii Institutului central de chimie.

Firele și fibrele chimice românești se prezintă într-o mare diversitate sortimentală, realizîndu-se fire textile filamentare, fire texturate, fire tip bumbac și lînă, fire tehnice și fire cord pentru anvelope, fire pentru covoare etc. Ca urmare a performanțelor înalte, exportul de fibre chimice românești a crescut în ultimul deceniu de aproape 30 de ori. În prezent se urmărește realizarea firelor poliesterice cu secțiune triunghiulară, firelor poliamidice profilate, fibrelor complexe cu miez poliesteric și înveliș poliamidic.

Cu prilejul vizitei de lucru la Combinatul de fibre sintetice din Cîmpulung Muscel, secretarul general al partidului a fost informat despre stadiul îndeplinirii programului de ramură privind producția de fibre sintetice, menționîndu-se că prin măsurile întreprinse, în anul viitor vor fi atinse cifrele prevăzute pentru actualul cincinal.

O dezvoltare, în continuare, cunoaște industria de prelucrare a cauciucului și maselor plastice. În industria de anvelope, de exemplu, producția este prevăzută să fie de 6 700 000 bucăți în 1982, față de 5 200 000 bucăți cîte s-au obținut în 1981. Întreprinderile de specialitate realizează o gamă variată de anvelope radiale de diverse tipodimensiuni pentru autoturisme, troleibuze, autobuze, tractoare. În 1982 sînt asimilate anvelope destinate noilor automobile românești OLTCIT și DACIA 1304, autocamioanelor și autobuzelor Diesel, precum și celui mai recent model de autoturism de teren ARO.

Necesitatea dezvoltării în continuare a sectorului de mase plastice este ilustrată de recenta vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu și alte persoane din conducerea de partid și de stat la una din cele mai importante unități industriale a Capitalei — Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice —. Aici se realizează aproape 1 300 de produse finite, în majoritatea lor obținute pe calea colaborării între cercetare și producție, o contribuție însemnată avînd în acest sens Institutul central de chimie. Analizînd împreună cu specialiștii activitatea de producție, conducătorul partidului și statului nostru a subliniat necesitatea creșterii ponderii articolelor din mase plastice pentru construcția de mașini, electrotehnică și electronică.

Realizări importante înscrie în cadrul industriei noastre chimice și sectorul de fabricare a medicamentelor, cosmeticelor, coloranților și lacurilor. Anul acesta sînt realizate industrial noi medicamente românești, dintre care amintim: TARBEDOL — regulator al secreției digestive; PIAFEN — antialgic; PADUDEN — antireumatic; VINCAMINA — vasoregulator; APILARNIL — produs apicol biologic activ utilizat ca reconfortant. Și în industria de cosmetice anul 1982 aduce o serie de noutăți, ca: gama de tratament cosmetic ACANTA avînd la bază produse apicole biologice active care mențin echilibrul metabolic al pielii și reglează procesele de cicatrizare; GEROVITAL — cremă de masaj avînd în componență o serie de substanțe vegetale care previn și combat fenomenele de îmbătrînire a pielii; DERMIN — cremă de masaj anticelulitic.

Chimia românească produce în prezent o gamă variată de coloranți, lacuri, vopsele, emailuri pentru beneficiarii din țară și de peste hotare. Dintre principalele clase de coloranți remarcăm pe cele noi și modernizate: coloranți organici concentrați pentru lacuri, vopsele, materiale plastice, fibre sintetice; coloranți direct rezistenți cu calități superioare pentru lacuri, vopsele, materiale plastice, fibre sintetice; coloranți direct rezistenți cu nuanțe vii pentru fibrele celulozice și sintetice; coloranți bazici și speciali pentru fibre sintetice. Printre sortimentele noi și modernizate de lacuri și vopsele evidențiem: lacurile și vopselele pentru autoturismele românești OLTCIT; lacurile solubile pe baze electrolitice; lacurile electroizolante; vopselele și grundurile anticorosive; vopselele acrilice, emulsionante pentru construcții; vopselele epoxidice în pulberi; vopselele tip plastisoli.

În industria anorganică se urmărește modernizarea tehnologiilor și instalațiilor în special la fabricarea sodelor, a pigmenților anorganici pentru obținerea lacurilor de toate tipurile. De asemenea cunoaște o dezvoltare susținută producția de reactivi, inclusiv a celor de înaltă puritate, precum și a produselor de înaltă puritate pentru electrotehnică, electronică, microelectronică.

Legată strîns de interesele dezvoltării economiei naționale, de soluționarea celor mai actuale probleme de tehnică și tehnologie chimică, cercetarea chimică românească — condusă și îndrumată permanent de către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial — a asigurat și asigură tehnologiile necesare dezvoltării și modernizării continue a industriei chimice, creșterea eficienței producției, mărirea permanentă a capacității industriei noastre de a participa în măsură tot mai mare la schimburile internaționale de tehnologii, la industrializarea țărilor în curs de dezvoltare.

Din activitatea de comerț exterior subliniem că volumul exportului de produse chimice a crescut de circa 13 ori în 1980 față de 1965, în condițiile orientării spre produsele și sortimentele cu grad înalt de prelucrare. Exportăm în prezent sute de produse chimice în peste 110 țări ale lumii. De asemenea chimia românească este prezentă în acest an la peste 30 de tîrguri și expoziții internaționale și pregătește o participare masivă la ediția 1982 a Tîrgului internațional București — TIB. Apreciate pentru calitatea lor, ca și pentru originalitatea prezentării, produsele noastre chimice au obținut, în ultimii ani, peste 50 de medalii de aur la prestigioase concursuri internaționale.

Bilanțul activității colectivelor de muncă din unitățile industriei chimice este deosebit de bogat în realizări, dar există încă greutăți și lipsuri ce se cer grabnic lichidate.

La aniversarea a 38 de ani de la revoluția de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, puternicul detașament de chimiști privește cu încredere viitorul fiind hotărît să învingă orice piedici ce vor sta în cale pentru atingerea obiectivelor propuse.

Cuvintele secretarului general al partidului rostite recent la marea adunare populară din municipiul Pitești le sînt îndreptar viu în activitatea de zi cu zi: „Este necesar să acordăm mai multă atenție bunei organizări a muncii și folosirii la întreaga capacitate a mașinilor și utilajelor, a tuturor mijloacelor tehnice de care dispune astăzi industria și agricultura noastră. Trebuie să nu uităm nici un moment că am făcut eforturi mari pentru realizarea unei industrii moderne, dotată cu tot ce este mai avansat în momentul de față pe plan mondial, că avem datoria să obținem acum maximum de producție, creșterea eficienței economice, să demonstrăm în practică forța și capacitatea clasei muncitoare, a intelectualității românești, de a realiza produse de înaltă calitate, competitive cu cele mai bune pe plan mondial".

În cinstea aniversării zilei de 23 August, marea noastră sărbătoare națională, chimiștii se angajează ferm să dea viață cuvîntului secretarului general al partidului pentru îndeplinirea măreților sarcini ce le au în acest cincinal, menit să ridice industria chimică pe noi culmi de progres la nivel mondial, să contribuie astfel la înflorirea scumpei noastre patrii Republica Socialistă România.

Ședința Biroului Executiv al Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea"

În ziua de 29 mai 1982 a avut loc ședința Biroului Executiv al Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, președintele Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea".

În cadrul ședinței a fost prezentată o informare asupra activității depuse de Comitetul național român „Oamenii de știință și pacea", de la constituire și pînă în prezent. S-a relevat faptul că, dînd expresie voinței de pace a oamenilor de știință din patria noastră, comitetul național a organizat, în această perioadă, o serie de acțiuni interne și externe pentru mobilizarea tuturor celor ce-și desfășoară activitatea în domeniul științei și tehnologiei, pentru o participare tot mai activă la lupta pentru apărarea dreptului fundamental al popoarelor la viață, la pace, la existență liberă și demnă.

În informarea prezentată, precum și în cuvîntul vorbitorilor, au fost subliniate acțiunile organizate în scopul sporirii aportului oamenilor de știință la soluționarea marilor probleme ale lumii contemporane: oprirea cursei înarmărilor și înfăptuirea dezarmării, întărirea păcii și securității internaționale, reducerea decalajelor dintre state și instaurarea unei noi ordini economice internaționale — acțiuni care ilustrează strălucita concepție a secretarului general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, inițiativele sale strălucite pentru promovarea păcii, înțelegerii și cooperării între popoare.

O atenție deosebită s-a acordat dezvoltării colaborării Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea" cu organizații și personalități științifice din alte țări care militează pentru pace și dezarmare, în scopul unirii eforturilor oamenilor de știință și cercetătorilor din întreaga lume în lupta pentru pace. De asemenea, a fost subliniată importanța participării oamenilor de știință din România la eforturile consacrate constituirii Comitetului internațional „Oamenii de știință și pacea" și pregătirii, în acest scop, a Congresului mondial al oamenilor de știință.

În acest cadru, a fost evidențiat caracterul rodnic al întîlnirilor tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu cu oameni de știință din R. P. Chineză, R.P.D. Coreeană, Grecia, cu prilejul vizitelor la nivel înalt, ce s-au constituit în noi prilejuri de promovare a ideilor de pace, dezarmare, securitate și cooperare ale oamenilor de știință din România.

Relevîndu-se acțiunile întreprinse pe plan internațional, a fost subliniată însemnătatea deosebită și ecoul larg al mesajului adresat de tovarășul Nicolae Ceaușescu participanților la Simpozionul internațional de la București și a Apelului simpozionului, difuzate ca documente oficiale ale Organizației Națiunilor Unite.

În cadrul informării s-a subliniat însemnătatea organizării, în colaborare cu Institutul O.N.U. pentru cercetări în domeniul dezarmării de la Geneva, a unor acțiuni de popularizare a concepției tovarășului Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, cu privire la dezarmare, pace și securitate internațională.

S-a arătat, totodată, că la lucrările Comitetului pentru dezarmare de la Geneva a fost prezentat un document de lucru al Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", care propune convenirea unui cadru propice care să dea posibilitatea oamenilor de știință să contribuie nemijlocit la desfășurarea negocierilor în marile probleme ale dezarmării, punînd un accent deosebit pe necesitatea prevenirii folosirii celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii în scopul creării de arme de distrugere în masă.

În cadrul ședinței, a fost relevată preocuparea Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea" de a-și aduce, alături de celelalte organizații neguvernamentale, internaționale și naționale, o contribuție tot mai importantă la lucrările celei de-a doua sesiuni speciale a O.N.U. consacrată dezarmării, îndeplinindu-și astfel, cu înaltă răspundere, mandatul încredințat de oamenii de știință din țara noastră.

În cadrul ședinței, a fost apoi dezbătut și aprobat planul de muncă privind activitatea Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", pe semestrul II al anului 1982 și pe anul 1983. Planul prevede intensificarea activității comitetului național, prin organizarea de acțiuni pentru mobilizarea oamenilor de știință, a tineretului la înfăptuirea politicii de pace a partidului și statului nostru. Se prevede dezvoltarea colaborării comitetului cu organizații și personalități științifice de peste hotare în lupta pentru pace și dezarmare, participarea la organizarea „Anului internațional al tineretului", precum și la alte acțiuni consacrate păcii și dezarmării.

S-a apreciat că trebuie intensificate manifestările organizate de Comitetul național român „Oamenii de știință și pacea" — care a cuprins numeroase conferințe, simpozioane, mese rotunde — și în cadrul cărora s-a urmărit stabilirea unor obiective concrete prin care oamenii de știință români pot să-și aducă contribuția specifică la înfăptuirea politicii partidului de promovare a păcii, dezarmării și cooperării internaționale.

Subliniind necesitatea reactualizării programului de lucru al Comitetului național român „Oamenii de știință și pacea", tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a apreciat, în încheierea ședinței, că acțiunile prevăzute vor da o expresie tot mai pregnantă dorinței oamenilor de știință din țara noastră, a întregului popor român pentru înfăptuirea dezarmării, și în primul rînd a dezarmării nucleare, pentru promovarea politicii ferme de pace și colaborare a partidului și statului nostru.

CONSTANTIN CÂRLOGANU

Securitate și risc în industria chimică*

C.Z. 331.823 : 66

După performanțele tehnico-economice, securitatea instalațiilor chimice reprezintă cea mai importantă cerință. Mărirea securității instalațiilor în limite acceptabile și micșorarea riscului prin măsurile tehnice cele mai raționale reprezintă o problemă tehnică și economică foarte complexă. Apropierea securității de 100% prin măsuri de protecție pasive, preventive și măsuri de protecție activă, și reducerea riscului pînă aproape de zero, cu cheltuieli acceptabile și prin cele mai noi și adecvate măsuri tehnice, reprezintă tema de bază a lucrării.

After the technico-economic performances, the security of the chemical plants is a most important aspect. The increase of the chemical plants security within acceptable limits and the minimization of hazards by the most rational technical measures is a very complex technical and economical requirement. Getting security closer to 100% by passive safety measures, prevention measures and active safety measures as well as reducing the occurence of hazards down to zero by reasonable expenses by means of the most adequated technical factors are the main topics of the present paper.

После технико-экономических показателей, безопасность химических установок составляет самое важное требование. Увеличение безопасности установок в допускаемых пределах и уменьшение риска при помощи самых целесообразных технических мероприятий представляют очень сложную техническую и экономическую задачу. Доведение безопасности до 100 % предупредительными мероприятиями пассивной защиты и мероприятиями активной защиты, и почти полное устранение опасности с небольшими денежными затратами и с применением новейших, самых подходящих технических мероприятий, представляют основную тему работы.

Exploatarea unei instalații chimice în condiții de securitate poate fi definită ca o funcționare continuă, în limitele parametrilor proiectați, fără întreruperi de producție, accidente umane, poluarea mediului înconjurător sau cheltuieli pentru reparații neprevăzute.

Se pune, însă, în mod justificat întrebarea dacă o asemenea instalație poate fi proiectată sau dacă este posibilă o exploatare în condițiile de securitate enumerate. Există și instalații care funcționează de mulți ani, în care nu au avut loc accidente umane, incendii sau explozii, avarii ale echipamentelor, ci doar unele incidente. De asemenea, numai la un procent relativ mic de instalații au avut loc accidente grave sau mai multe avarii, în decursul existenței lor. Aceste accidente pot fi atribuite deficiențelor de proiectare, de tehnologie sau greșelilor de exploatare? Fără îndoială că cea mai mare parte au la origine aceste cauze, dar în nici un caz toate.

Exploatarea instalațiilor industriale presupune o anumită probabilitate de risc. Riscul industrial poate fi definit ca o pierdere probabilă de producție într-o anumită perioadă de timp, datorită unor evenimente anormale, care produc accidente umane, avarii în instalații și în mediul înconjurător.

Literatura de specialitate semnalează faptul că în ultimele două decenii au crescut cererile de despăgubiri datorită creșterii numărului de avarii și, bineînțeles, datorită creșterii numărului de instalații.

Poluarea mediului din cauza avariilor, accidentele care produc pagube vecinătăților, creșterea numărului de victime umane din interiorul și din afara uzinelor, ca și accidentele de mare amploare sînt din ce în ce mai frecvente în ultimii ani.

Toate acestea au făcut ca noțiunea de risc să fie privită și studiată cu mai multă atenție. Riscul trebuie să fie identificat și cuantificat, pentru a se putea trece apoi la determinarea limitei sale acceptabile. Pentru determinarea acestei limite trebuie să se ia măsurile necesare tehnice și organizatorice pentru îndepărtarea riscului inacceptabil. Este necesară o reducere a riscului la un nivel social acceptabil,

* Conferință ținută la cel de-al 2-lea Congres național de chimie, București, 1981.

Ing. CONSTANTIN CÂRLOGANU, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

deoarece eliminarea completă a riscului nu este posibilă decît după oprirea definitivă a instalației.

Un număr relativ mare de lucrări, apărute în ultimii 10—20 ani, se ocupă de problema funcționării instalațiilor în condiții de securitate înaintată, de determinare și reducere a riscului, de micșorare a pierderilor și de măsurile tehnice care măresc securitatea funcțională la limite acceptabile tehnic și economic.

În literatura de specialitate din țară noțiunea de risc a fost evitată și înlocuită cu „grad de siguranță", cu „creșterea gradului de siguranță", cu „mărirea siguranței (securității) în exploatare" și uneori cu fiabilitatea.

Din această cauză este preferabil să se definească de la început noțiunea de risc, pentru a se folosi același înțeles în cuprinsul lucrării:

$$\left[\begin{array}{c}\text{Riscul (pierderea probabilă pe an)}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\text{frecvența (numărul probabil de accidente anuale)}\end{array}\right] \times \left[\begin{array}{c}\text{severitatea (pierderea medie din fiecare accident)}\end{array}\right] \quad (1)$$

O bună analiză a accidentelor trebuie să conducă la luarea unor decizii care să mărească siguranța în exploatare și încrederea oamenilor muncii, și a societății.

Identificarea pericolelor din instalațiile chimice

O serie de pericole și accidente care pot avea loc în instalațiile chimice pot fi identificate relativ ușor și se pot lua măsurile corespunzătoare încă din faza de proiectare și de construcție a instalației. Dintre aceste măsuri, se pot enumera, între altele:

— dotarea instalațiilor cu sistem de protecție a utilajelor și conductelor la suprapresiune, prin montarea supapelor de siguranță și a unui sistem de descărcare la faclă;

— etanșarea și dotarea instalațiilor cu sisteme de protecție împotriva substanțelor toxice, care devin periculoase la expunerea personalului, dacă au o anumită concentrație și durată;

— montarea și instalarea aparaturii electrice și de automatizare potrivită mediului și clasei de protecție din instalația tehnologică etc.

Sînt o serie de pericole care nu pot fi anticipate sau nu sînt cunoscute la data proiectării, construcției sau exploatării instalației, cum ar fi:

— efectul substanțelor noi asupra omului, la expunere îndelungată;

— coroziunea sub sarcină a recipientelor sub presiune de către unele substanțe chimice (de exemplu hidrogenul sulfurat);

— eficiența sistemelor de protecție în timpul depozitării sau al transportului ș.a.

O altă serie de pericole se datorează condițiilor de exploatare a instalațiilor chimice, mai ales în situații critice; de exemplu:

— cît de mari sînt evacuările de ape reziduale, gaze și substanțe solide și ce se poate întîmpla în cazuri excepționale;

— cum sînt amplasate haldele și stațiile de epurare și cum se vor comporta în situația unor calamități, ca: inundații, cutremure, furtuni etc.

Mai există și pericole pe care le poate genera însuși produsul obținut asupra oamenilor care îl folosesc (de ex. unele produse cosmetice, detergenți, materiale plastice, fibre sintetice, medicamente etc.) sau asupra mediului de lucru sau de locuit.

Există în sfîrșit o serie de pericole în instalațiile tehnologice, în care s-au luat măsuri de protecție împotriva avariilor, dar acestea nu funcționează corect la un anumit moment, datorită unor împrejurări nefavorabile și complexe.

Analiza accidentelor posibile sau a cazurilor reale întîlnite în instalații — așa-numitele studii de caz — presupune colectarea tuturor informațiilor asupra unui subiect, determinarea reală a daunelor și a primejdiilor pentru a se putea lua cele mai adecvate decizii. În această situație este necesar să se analizeze toate aspectele și posibilitățile unui accident, cu implicații asupra personalului de exploatare, asupra mediului, instalației, a complexului etc.

În continuare se prezintă ca exemplu un asemenea studiu de caz, analizat la ruperea unui racord al unui rezervor sferic plin cu propilenă (fig. 1).

Estimarea pierderilor la avarii

Definirea riscului s-a explicat mai înainte ca fiind produsul dintre numărul de avarii și pierderea medie în cazul fiecărui eveniment (relația 1). Pentru a se putea face o evaluare asupra pierderilor anuale

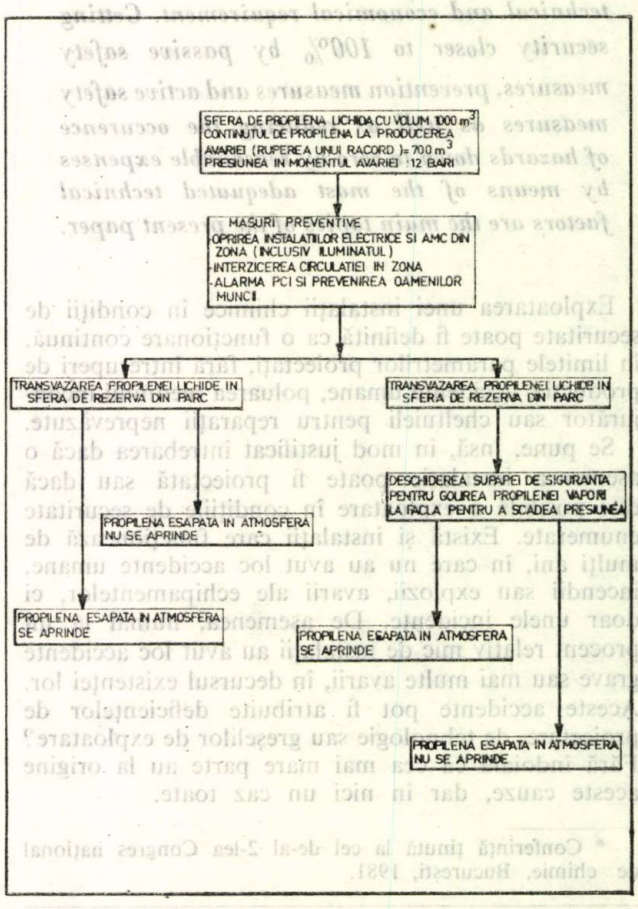


Fig. 1. Studiul de caz asupra ruperii unui racord de pe un rezervor sferic pentru propilenă.

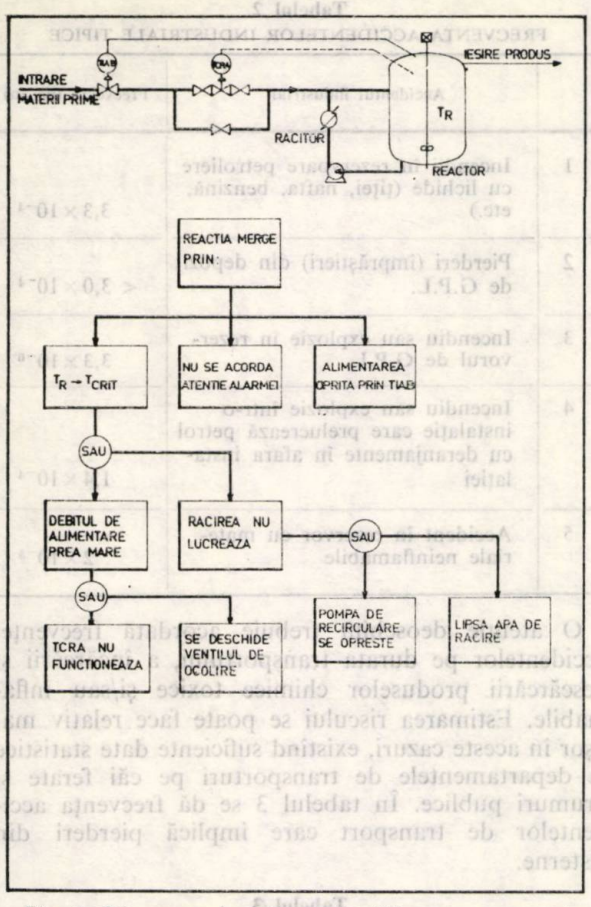


Fig. 2. Diagrama logică a situațiilor care se pot produce în funcționarea unui proces chimic exoterm
TIAB — Indicator de temperatură cu alarmă și blocare;
TCRA — Reglarea temperaturii cu înregistrare și alarmă la valoarea maximă.

datorate accidentelor, se face o clasificare a accidentelor probabile și se estimează pierderile medii pe eveniment, iar din datele existente referitoare la instalații similare sau la anii precedenți se evaluează frecvența lor. În cele ce urmează se face o clasificare a accidentelor posibile:

a. Accidente comune (căderi, electrocutări, arderi cu acizi, mici incendii etc.) care rănesc sau omoară unul sau un număr mic de oameni.

b. Incendii, explozii sau scăpări mari de substanțe chimice toxice, care rănesc sau omoară un număr mare de oameni din interiorul sau din exteriorul uzinei (spargerea unui rezervor de clor, explozii în aparatele de reacție sau în rezervoare etc.).

c. Scăpări de substanțe chimice în uzină și în mediul înconjurător care provoacă contaminări de lungă durată (de exemplu: erbicide, clorură de vinil), contaminarea rîurilor în care se deversează apele reziduale, cu fenol de exemplu, poluarea cu pulberi și cenușă sau negru de fum, cu SO_2 ș.a.

d. Accidente datorite folosirii produselor care pot produce incendii, gaze toxice prin ardere, abuz de medicamente, folosire improprie etc.

Este aproape sigur că nu este posibilă o evaluare a riscului în multe situații. S-au încercat diverse metode de cuantificare a riscului, pornind de la schema tehnologică a părților periculoase ale instalațiilor, pe baza cărora se face o diagramă logică a situațiilor care se pot produce, așa cum se arată în figura 2.

Instalația pentru producerea unei substanțe chimice se compune dintr-o autoclavă de reacție, în care are loc procesul exoterm. Căldura de reacție este preluată cu ajutorul unui răcitor exterior, care are o suprafață limitată și care reduce temperatura amestecului în anumite limite. Dacă se produce mai multă căldură, prin reacție, decît se poate elimina, atunci temperatura în reactor poate atinge o valoare critică, „$T_{crit.}$". În acest caz se pot întîmpla evenimentele din schema logică prezentată în figura 2. Pe baza acestei scheme se poate trece la cuantificarea accidentului.

Frecvența și severitatea accidentelor, rezultate din analiza retrospectivă a instalației, pot să dea indicații asupra prevederilor pentru anii următori; din comparația cu anii precedenți și cu performanțele altor instalații similare, se pot trage concluzii asupra performanțelor privind securitatea și eficiența măsurilor luate. Din această cauză, analiza unui accident nu se poate limita, ca în figura 2, numai la cauzele interne ale procesului. O analiză complexă asupra tuturor posibilităților de avarie conduce la măsuri și prevederi mai complete. Așa, de exemplu, în figura 3 se prezintă analiza scăpărilor masive de gaze dintr-un rezervor de gaze lichefiate, datorită uneia din cauzele prevăzute în „arborele de analiză". Probabilitatea datorită fiecărei ramuri a arborelui și probabilitatea generală ca un accident să aibă loc se pot calcula relativ ușor, pe baza antecedentelor instalației.

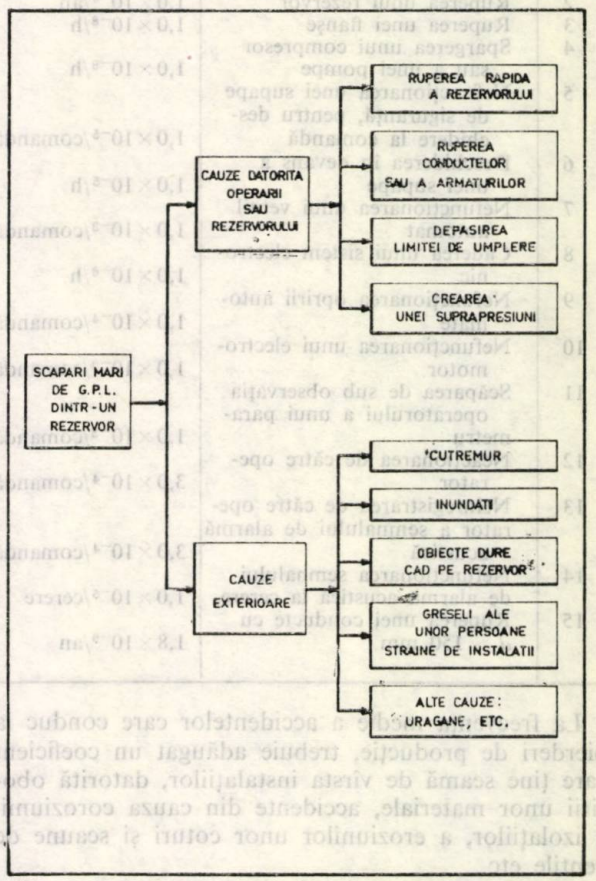


Fig. 3. Arborele cauzelor scăpărilor masive de G.P.L. (gaze petroliere lichefiate) — dintr-un rezervor.

Frecvența accidentelor

Aceasta poate fi determinată din datele asupra dezastrelor naturale specifice amplasamentului (climatologice, seismice), precum și din criteriile care au stat la baza proiectării (grosimea pereților și calitatea materialelor utilajelor, condițiile și modul de proiectare a fundațiilor, alegerea tehnologiilor etc.).

Alte accidente, care se pot datora, de exemplu amplasamentului instalațiilor față de un aeroport, se pot determina folosind datele luate de la societățile de aviație (amplasamentul față de căile de zbor, distanța dintre uzină și aeroport, frecvența zborurilor, a aterizărilor și a decolărilor etc.).

Frecvența accidentelor datorate prezenței unor persoane străine de uzină (sau a unor sabotaje) se determină, mai ales, pe baze statistice.

Frecvența accidentelor mecanice, electrice, se obțin din datele colectate din industrie și de oficiile de protecția muncii din departamentele respective. În tabelul 1 sînt menționate frecvențele medii ale întreruperii funcționării echipamentelor din industrie și modul în care acționează personalul de operare [13, 14].

Tabelul 1

DATE ASUPRA INTRERUPERILOR DE PRODUCȚIE DATORATE ECHIPAMENTELOR SPECIFICE

Nr. crt.	Cauza întreruperii	Frecvența
1	Ruperea unei armături	$1{,}0\times10^{-8}$/h
2	Ruperea unui rezervor	$1{,}0\times10^{-6}$/an
3	Ruperea unei flanșe	$1{,}0\times10^{-8}$/h
4	Spargerea unui compresor sau a unei pompe	$1{,}0\times10^{-8}$/h
5	Nefuncționarea unei supape de siguranță, pentru deschidere la comandă	$1{,}0\times10^{-5}$/comandă
6	Deschiderea în devans a unei supape	$1{,}0\times10^{-5}$/h
7	Nefuncționarea unui ventil automat	$1{,}0\times10^{-3}$/comandă
8	Căderea unui sistem electronic	$1{,}0\times10^{-6}$/h
9	Nefuncționarea opririi automate	$1{,}0\times10^{-4}$/comandă
10	Nefuncționarea unui electromotor	$1{,}0\times10^{-3}$/comandă
11	Scăparea de sub observația operatorului a unui parametru	$1{,}0\times10^{-3}$/comandă
12	Neacționarea de către operator	$3{,}0\times10^{-4}$/comandă
13	Neînregistrarea de către operator a semnalului de alarmă acustică	$3{,}0\times10^{-4}$/comandă
14	Nefuncționarea semnalului de alarmă acustică la cerere	$1{,}0\times10^{-5}$/cerere
15	Ruperea unei conducte cu $d > 150$ mm	$1{,}8\times10^{-9}$/an

La frecvența medie a accidentelor care conduc la pierderi de producție, trebuie adăugat un coeficient care ține seamă de vîrsta instalațiilor, datorită obosirii unor materiale, accidente din cauza coroziunii, a izolațiilor, a eroziunilor unor coturi și scaune de ventile etc.

Pe baza acestor observații, în tabelul 2 se dau frecvențele unor accidente industriale tipice.

Tabelul 2

FRECVENȚA ACCIDENTELOR INDUSTRIALE TIPICE

	Accidentul industrial	Frecvența (pe an)
1	Incendii în rezervoare petroliere cu lichide (țiței, nafta, benzină, etc.)	$3{,}3\times10^{-4}$
2	Pierderi (împrăștieri) din depozit de G.P.L.	$< 3{,}0\times10^{-4}$
3	Incendiu sau explozie în rezervorul de G.P.L.	$3{,}3\times10^{-6}$
4	Incendiu sau explozie într-o instalație care prelucrează petrol cu deranjamente în afara instalației	$1{,}4\times10^{-4}$
5	Accident în rezervor cu materiale neinflamabile	2×10^{-5}

O atenție deosebită trebuie acordată frecvenței accidentelor pe durata transportului, a încărcării și descărcării produselor chimice toxice și/sau inflamabile. Estimarea riscului se poate face relativ mai ușor în aceste cazuri, existînd suficiente date statistice la departamentele de transporturi pe căi ferate și drumuri publice. În tabelul 3 se dă frecvența accidentelor de transport care implică pierderi din cisterne.

Tabelul 3

FRECVENȚA ACCIDENTELOR DE TRANSPORT PRODUSE INFLAMABILE ȘI/SAU TOXICE

	Accidentul	Pierderea medie, l	Frecvența
1	Pierdere necontrolată rezultată din foc, poluarea apelor sau scăpări de produse toxice/inflamabile, sub formă de nori	~ 45 000	$0{,}42\times10^{-6}$
2	Deraierea unui vagon de cale ferată și pierderea conținutului cisternei	~ 40000	—
	— lichide combustibile (foc, poluare ape)		$0{,}231\times10^{-6}$
	— gaze inflamabile comprimate (explozii/dispersie de vapori inflamabili)		$0{,}123\times10^{-6}$
	— gaze neinflamabile comprimate (scăpări de gaze toxice)		$0{,}078\times10^{-6}$
	— lichide corozive (poluare ape)		$0{,}299\times10^{-6}$
3	Accident de cisternă auto	11 000	$0{,}027\times10^{-6}$
4	Conducta magistrală pentru lichide		
	— poluarea apelor	23 000	$1{,}7\times10^{-3}$
	— foc	150 000	$1{,}7\times10^{-4}$
	— scăpare de amoniac	300 000	$5{,}5\times10^{-4}$
5	Conducte de transport (gaz metan, etilenă, propan etc)	~ 100 m zonă periculoasă	$6{,}4\times10^{-4}$/an

Trebuie menţionat că accidentele de încărcare—transport—descărcare (uneori şi de transvazare) produc, pe lîngă pagubele directe, legate de pierderea produsului şi de costul cisternei, o serie de contaminări ale solului (la conductele subterane, mai ales) ale apelor, accidente umane (la transportul clorului, acidului cianhidric, acrilonitrilului ş.a.).

O frecvenţă relativ ridicată o au accidentele provocate de avarierea conductelor interioare şi exterioare de transportat produse chimice sau materii prime, ca, de exemplu: gaze naturale, fracţie C_{2+}, propan, etilenă, propilenă, fracţie C_4, amoniac, ş.a. Aceste scăpări de substanţe au un efect direct (pierderi de substanţă) relativ scăzut, pe cînd efectul indirect asupra populaţiei şi a locuinţelor este uneori foarte grav. De obicei, se determină lungimile de conductă care pot avea efect asupra populaţiei şi se cuantifică riscul prin înmulţirea cu frecvenţa statistică.

Frecvenţa pierderilor de substanţe determinată de statisticile europene şi americane, este:

$$2{,}31 \times 10^{-4}\ km^{-1}.\ an^{-1}$$

În ceea ce priveşte frecvenţa pierderilor de substanţe prin spărturi de diverse mărimi, se dau următoarele date:

Diametrul spărturii, mm	Nr. de incidente	Frecvenţa estimată, $km^{-1} \times an^{-1}$
> 80	1	$7{,}5 \times 10^{-6}$
20–80	3	$2{,}2 \times 10^{-5}$
< 20	27	$2{,}02 \times 10^{-4}$
	Total	$2{,}32 \times 10^{-4}$

Pierderea de substanţe prin spărturi cu diametrul de 20 mm este estimată la 15,2 $kg \cdot s^{-1}$, iar dacă diametrul este de 80 mm, pierderea este de 100 $kg \cdot s^{-1}$.

Calculînd după metoda Bryant, distanţa în metri pînă la care se atinge limita inferioară de inflamabilitate, în primul caz, de pierdere a 15,2 kg/s gaz combustibil, la o frecvenţă estimată de 2×10^{-4}, este cuprinsă între 105 şi 400 m. În cazul al doilea, pentru pierderi de 100 kg/s, frecvenţa estimată de $2{,}2 \times 10^{-5}$, distanţa este de 320 pînă la 1300 m.

Este evident că gravitatea accidentelor, explozii sau incendii şi/sau intoxicaţii, este dependentă de dispersia în atmosferă, de direcţia vîntului, de distanţa faţă de centrele populate, de numărul locuitorilor ş.a.

Principalele cauze ale accidentelor datorate conductelor de transport, determinate din 6 cazuri petrecute în S.U.A., au fost: coroziunea interioară sau/şi exterioară, tensiunile în conducte, friabilitatea sau propagarea unor reacţii.

Determinarea riscului acceptabil

O instalaţie industrială nu poate prezenta o siguranţă absolută, astfel încît riscul să fie nul; acest lucru implică o cuantificare a celor două mărimi. Cît de mult se poate apropia securitatea instalaţiei de 100% şi cît de mult merită să se cheltuiască pentru a se apropia riscul de zero?

Cu toate că se acceptă că este obligaţia proiectanţilor, a beneficiarilor de investiţii, a constructorilor de instalaţii şi a personalului de exploatare să ia toate măsurile pentru a asigura un grad înalt de siguranţă în exploatare, măsurile luate au o anumită „limită raţională". Nu este posibil să se cheltuiască „oricît" pentru a mări securitatea instalaţiei, deoarece această investiţie grevează direct preţul produsului. Problema este cît de „mari" pot fi aceste cheltuieli şi cît de „mic" trebuie să fie riscul.

O metodă care a fost sugerată [3] pentru determinarea acceptabilităţii riscului este de a compara riscul industrial cu acela pe care oamenii şi-l asumă în viaţa de fiecare zi. Pentru aceasta este necesar să se aleagă o unitate de măsură comună, care să fie folosită la exprimarea ambelor tipuri de riscuri.

O altă metodă [1] propusă este compararea riscului pe care îl prezintă instalaţia — aşezat pe o scală — cu „sacrificiile" care trebuie făcute (timp, bani, greutăţi etc.) pentru micşorarea riscului, aşezate pe o altă scală. Cînd micşorarea riscului devine neînsemnată comparativ cu cheltuielile, se presupune că s-a ajuns la limita acceptabilă. Situaţia pare clară atunci cînd disproporţia este mare; dar ce înseamnă „mare"? Justifică riscul o simplă disproporţie?

Luarea unei decizii pentru creşterea siguranţei instalaţiei, prin investiţii suplimentare, este foarte complexă. Dacă măsurile se referă la asigurarea unui număr mai ridicat de ore de funcţionare pe an (de exemplu prin montarea unui compresor de rezervă, alimentarea electrică dublă sau triplă, racord suplimentar de abur, creşterea capacităţii de stocare a materiilor prime, gazometre mai mari etc.) acest lucru are o justificare economică relativ riguroasă, şi luarea deciziei depinde de factorii administrativi.

Dacă mărirea gradului de siguranţă se referă la securitatea muncitorilor, a persoanelor din apropierea instalaţiei, sau la poluarea apelor, a solului, a aerului etc., intervin o serie de influenţe sociale, de reacţie a publicului, a societăţii, care trebuie rezolvate cu multă atenţie şi discernămînt, onest şi operativ, dar raţional*.

În mod obişnuit, după ce s-au produs unele accidente, se numesc comisii de specialişti care analizează cauzele şi se propun măsuri astfel ca fenomenul să nu se mai repete. În realitate, măsurile propuse micşorează mult riscul, aducîndu-l la valori social acceptabile, dar nu la zero.

Din această cauză, estimarea pierderilor de producţie, respectiv a pagubei produsă de instalaţie prin pierderi de producţie şi alte cheltuieli, într-o monedă oarecare este incomparabil mai uşor de făcut, decît evaluarea vieţilor omeneşti, a invalidităţii şi a suferinţelor umane.

Se subliniază faptul că din cauza greutăţilor menţionate nu s-a putut găsi o metodă universală sau

* Literatura citează exemplul unei instalaţii de produs clor, care era amplasată în apropierea unei şcoli. O scăpare de clor a dus la intoxicarea cîtorva elevi, şi au trebuit analize speciale, ca fenomenul să nu se mai repete. Comisia a stabilit măsurile necesare astfel ca fenomenul „să nu mai fie posibil niciodată", scăpările fiind definitiv eliminate. Aceasta este posibil numai dacă instalaţia se dezafectează, deci societatea a fost indusă în eroare.

oficială care să determine riscul acceptabil în industrie, pentru societățile de asigurare sau pentru autorități.

Mărirea securității instalațiilor—micșorarea riscului

Creșterea securității instalațiilor se face cu cheltuieli de cercetare, de proiectare, cu investiții suplimentare și prin ridicarea calificării personalului. Cea mai mare parte a măsurilor de securitate se iau încă din faza de proiectare a instalațiilor dar, pe măsura progresului tehnic, se aplică și în instalațiile vechi.

O grijă deosebită trebuie acordată măsurilor pentru creșterea securității, pentru ca ele să reducă într-adevăr riscul și să nu fie surse de noi accidente.

Măsurile pentru creșterea securității instalațiilor pot fi împărțite în două categorii mari: protecții pasive, care reduc probabilitatea accidentelor prin măsuri preventive și protecții active, care sînt destinate operării, atunci cînd are loc accidentul, pentru a limita urmările.

Măsurile de protecție pasivă se iau din fazele premergătoare intrării în funcțiune a instalației și, în special, în timpul proiectării și execuției. O serie de asemenea măsuri se pot lua și în cazul instalațiilor în funcțiune, pe măsura cîștigării experienței, cu ocazia reviziilor și reparațiilor.

Dintre aceste numeroase măsuri, unele fiind speciale și cu caracter tehnologic, se pot enumera următoarele:

1. Amplasarea adecvată a instalației, în funcție de pericolele pe care le prezintă, departe de centrele populate sau de sursele de accidente (zone inundabile, teren cu alunecări, aeroporturi, direcția vînturilor etc.) și păstrarea de distanțe corespunzătoare între instalații, care să fie grupate în funcție de gradul de periculozitate.

2. Gruparea depozitelor, mai ales cele de substanțe inflamabile, și/sau toxice, în cvartale separate, cu valuri de pămînt și cu instalații de semnalizare și intervenție adecvate, cu gazanalizoare detectoare de incendii sau explozii, senzori pentru vapori etc.

3. Selectarea corespunzătoare a materialelor de construcție a utilajelor, armăturilor, conductelor etc., pentru condițiile extreme de lucru, rezistente la coroziunea mediului din interior și la atmosfera uzinală, zonală și subterană.

4. Proiectarea rezervoarelor, fundațiilor, structurilor de rezistență din beton sau metalice, în conformitate cu prevederile-standard de date climatice și seismice.

5. Împrejmuirea și asigurarea securității uzinale față de persoane străine. Prevederea cabinetelor de protecția muncii pentru instruirea selectivă a tuturor persoanelor care intră în instalații.

6. Folosirea echipamentelor electrice și de automatizare, a sculelor, a mijloacelor de transport, de ridicat etc. corespunzătoare clasei de explozie căreia îi aparține mediul de lucru.

7. Prevederea unui sistem de faclă pentru eșapări de supape, goliri de avarie, accidentale sau pentru reparații, purjări etc. care să ajute la depresurizarea și golirea rapidă a utilajelor, rezervoarelor și conductelor din instalații. Recuperarea gazelor de faclă să nu excludă facla de siguranță.

8. Prevederea unor sisteme independente, de: apă de incendiu, preparare spumă, inertizare, iluminat de avarie, funcționare aparate de măsură și control (aer și curent de avarie) etc. capabile să asigure funcționarea facilităților necesare în caz de pană de curent, defecțiuni de utilaje, incendii, explozii ș.a.

9. Limitarea depozitării produselor cu toxicitate ridicată. Prevederea unor sisteme de analiză automată, în mai multe puncte, a atmosferei de lucru, cu alarmă la depășirea unor limite (c.m.a.), ca, de exemplu, la clorură de vinil, acid cianhidric, oxid de carbon, fosgen etc.

10. Controlul calității tuturor produselor care intră și ies din uzină.

11. Automatizare corespunzătoare, cu limite bine stabilite, minime și maxime, cu semnalizare optică și acustică și cu decuplare parțială sau totală în caz de pericol, incendiu, explozie sau depășirea unor concentrații admisibile. În cazul scăpării unor substanțe periculoase în mediul de lucru, se vor semnaliza optic și acustic zonele contaminate și nu se va permite ieșirea personalului de operare din încăperile protejate. Înregistrarea concentrațiilor medii din zonele de lucru, pe schimb, pentru a se cunoaște gradul de expunere a personalului (de exemplu CVM).

12. Instruirea și verificarea periodică a personalului. Exerciții privind modul de acționare în caz de pericol și necesitate. Verificarea periodică a măsurilor și echipamentelor de siguranță.

13. Examinarea medicală periodică a personalului care lucrează în mediu nociv. Rotirea personalului în alte secții, pentru a se evita bolile profesionale.

14. Plantarea pe teritoriul uzinei, în locuri adecvate, a detectorilor de foc, (cabluri, depozite etc.), de fum, de explozii etc.

15. Introducerea în aparatele cu pericol de explozie a substanțelor depresoare, a opritorilor de flăcări pe conducte, a gărzilor hidraulice, a diafragmelor împotriva propagării și amplificării presiunii maxime de explozie. Limitarea vitezelor de curgere, dimensionarea la presiunea de deflagrație a conductelor și aparatelor pentru unele substanțe etc.

Dintre măsurile de protecție activă, care presupun toate operațiile necesare pentru limitarea amplificării unui accident, salvarea unor echipamente și instalații vecine, protecția personalului din uzină și a vecinătăților, se enumeră:

1. Detectarea și alarmarea scăpărilor de gaze toxice și inflamabile, a focului, a suprapresiunilor, a temperaturilor anormale, etc.

2. Acționarea automată sau manuală a dispozitivelor pentru stingerea incendiilor.

3. Detectarea automată a exploziilor sau a creșterilor anormale de presiune și acționarea automată a sistemelor de depresurizare (inhibare).

4. Organizarea echipelor de pompieri voluntari și verificarea modului lor de acționare prin exerciții periodice.

5. Organizarea echipelor speciale de decontaminare la scăpările de substanțe toxice.

6. Întreruperea automată a operațiilor periculoase, care se abat de la parametrii normali de operare. Închiderea automată a alimentării cu materii prime — utilități, în caz de evoluție anormală a unor parametri.

7. Utilizarea supapelor de evacuare rapidă sau a discurilor de rupere (în atmosferă, la faclă, la coș) în caz de pericol, la depășirea presiunii maxime admise.

8. Verificarea modului de acționare a supraveghetorilor de flăcări (la cazane, reactoare etc.) și întreținerea lor corespunzătoare.

O serie de măsuri de protecție activă par a se suprapune peste cele prevăzute anterior (pasive). În realitate, protecția activă constă în operarea, întreținerea și testarea periodică a sistemelor de protecție, paralel cu activitatea brigăzilor de decontaminare și de pompieri, voluntari și profesioniști. În toate aceste acțiuni este necesar sprijinul administrativ și controlul organelor de resort din aparatul de stat.

Concluzii

S-a căutat să se definească noțiunile de securitate și risc în industria chimică, insistîndu-se asupra interdependenței și coexistenței lor pe toată durata funcționării instalației.

Au fost identificate pericolele din industria chimică și pierderile în cazul avariilor, precum și frecvența accidentelor, în vederea determinării riscului.

O problemă deosebită o constituie modul de cercetare a acceptabilității limitei superioare a riscului, implicațiile sociale ale analizei accidentelor și adoptarea unor măsuri corespunzătoare pentru evitarea repetării lor.

Cel mai important aspect al lucrării îl constituie însă măsurile pentru creșterea siguranței în exploatare, prin protecția pasivă și activă a instalațiilor, și diminuarea riscului.

Bibliografie

1. GIBSON, S. B. Chem. Eng. Progr., noiemb. 1980, p. 46.
2. SAMI ATALAH, Chem. Engng., sept. 1980, p. 94.
3. STARR, C. Science, 165, sept. 1969, p. 1232.
4. BRYCE, J. D., TURNER, J. M. Third International Conference on the internal and external protection of pipes, sept. 5—7; 1979, p. 163—182.
5. TURNER, J. M. 7-th International Symposium Chemical Process Hazards, with special refernce to plant design. 1—3 april. 1980.
6. ALLAN, S. BAILLIE. Research Management, mart. 1980, p. 20.
7. DAVENPORT, A. J. Hydrocarbon Processing, mai 1981, p. 287.
8. SCHAEFFER, J. Hydrocarbon Processing, ian. 1980, p. 211.
9. WEISMAN, J., HOLZMAN, A. G. Ind. Eng. Chem. Process, des. Develop. 11, nr. 3, 1972, p. 386.
10. FITT, S. J. Badger Limited/1981 „Pressure Piling: a problem for the process engineer".
11. JOSCHEK, A. J., DEHLER, J., HELMSTADTER, G. Chem. Ing. Techn, 50, nr. 9, 1978, p. 682—689.
12. GISBERT, H., HESS, K., LENCKEI, W., MAURER, B. Chem. Ing. Techn, 52, 1980, nr. 2, p. 114—122.
13. * * * LNG Terminal risk assessment study for Los Angeles, California. Science Applications Inc. dec. 1975.
14. RASMUSSEN, L. s.a. U.S. atomic energy Commission, Report No WASH. 1400—1974.
15. BRYANT, P. M. United Kingdom Atomic Energy Authority, Report AHSB (PP) R 42, 1964.
16. BOCKMANN, T. Chem. Eng. Progr. noiemb., 1980, p. 37.
17. COX, J. O. Chem. Engl. Progr. noiemb., 1980, p. 51.
18. WOODS, J. T. Chem. Eng. Progr. noiemb., 1980, p. 55.
19. CRAIN, S. Hydrocarbon Process, ian., 1980, p. 262.

Intrat în redacție 30. I. 1982

ZILELE CHIMIEI BALCANICE

Uniunea oamenilor de știință din Bulgaria, vor organiza între 17 și 19 mai 1983, la Varna, R. P. Bulgaria, a doua ediție a Zilelor chimiei balcanice sub moto-ul: „Chimia organică în slujba progresului" Programul științific al reuniunii va include patru secții: Sinteza organică, Chimia produselor naturale, Chimia macromoleculară și Metode matematice în chimie. Se vor prezenta conferințe plenare și lucrări pe secții și scurte comunicări sub formă de postere. Limbile oficiale sînt engleza, rusa și bulgara. La conferințele plenare și la lucrările pe secții se vor proiecta diapozitive în limba engleză, dacă prezentarea este în bulgară sau rusă, și în limba bulgară, dacă prezentarea se face în engleză. Posterele se pot prezenta în limbile engleză, rusă sau bulgară. Lucrările urmează a fi trimise Comitetului de organizare pînă la 30 septembrie 1982. Taxa de participare este de 20 de dolari S.U.A. pentru membrii Organizațiilor naționale de chimie ale țărilor participante și 30 de dolari pentru nemembri, participarea fiind gratuită pentru studenți. Taxa de participare se poate plăti, de asemenea, în moneda națională a țărilor participante.

Adresa Comitetului de organizare:

Balkan Chemistry Days
Union of Scientific Workers in Bulgaria
Boul. Tolbouhin 18
Sofia, Bulgaria

ANTON BUZÁS
CORNEL FĂGĂRĂŞAN
ROZALIA SÁNDOR

Valorificarea N, N-dietilciclohexilaminei

Unele aspecte ale transformării catalitice în fază gazoasă

C.Z. 547.592.1

Se prezintă un studiu de laborator privind transformarea prin dehidrogenare, dezalchilare şi dezaminare a N,N dietilciclohexilaminei, produs secundar ce rezultă în sinteza N-etil ciclohexilaminei. Reacţiile de transformare conduse în fază gazoasă pe diverşi catalizatori pot asigura produse de masă molară mai mică care se recuperează integral. Se discută unele aspecte ale mecanismului de reacţie şi factorii determinanţi asupra proceselor de transformare în lumina rezultatelor experimentale.

A laboratory scale study is presented dealing with the dehydrogenation dealkylation and deamination reactions of N,N-diethylcyclohexylamine, a by-product resulting at the N-ethylcyclohexylamine production. The transformation reactions carried out in vapour phase on various catalysts lead to lower molecular mass products which can be completely recovered. Some aspects of the reaction mechanisms and the factors which determine the transformation process taking into account the experimental results are discussed.

Излагаются лабораторные работы по превращению дегидрированием, дезалкилированием и дезаминированием N, N-диэтил-циклогексиламина, побочный продукт, образующийся при синтезе N-этилциклогексиламина. Реакции превращения, проводимые в газообразной фазе на различных катализаторах могут привести к более низкомолекулярным соединениям которые полностью рекуперируются. На основе экспериментальных данных обсуждаются некоторые аспекты механизма реакции и факторы, имеющие определяющее влияние на процессы превращения.

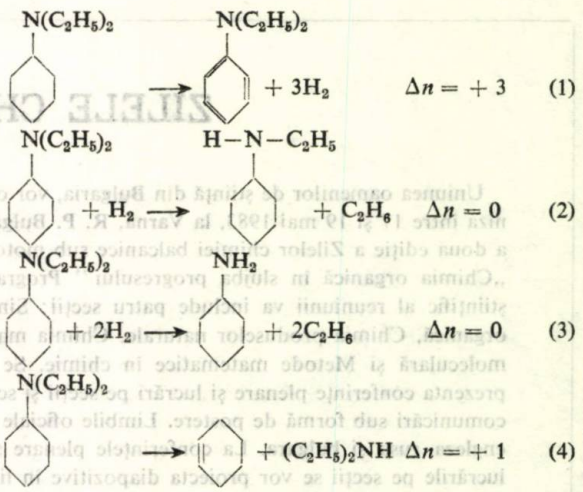
N-etilciclohexilamina este un intermediar important pentru industria organică fină, avînd multiple utilizări pentru obţinerea diverselor produse. Alchilarea ciclohexilaminei la N-etilciclohexilamină nu se poate realiza cu selectivitate absolută, şi în consecinţă se obţin cantităţi apreciabile şi din produsul secundar N,N-dietilciclohexilamină, care nu are întrebuinţare.

Bilanţul deficitar de ciclani şi de unele aromate, obligă la recuperarea şi valorificarea tuturor deşeurilor cu conţinut de carbon. Acest deziderat a condus la efectuarea unor lucrări experimentale la nivel de laborator în cadrul Institutului de cercetări produse auxiliare organice — Mediaş, în scopul găsirii unor posibilităţi de recuperare a N,N-dietilciclohexilaminei.

Molecula N,N-dietilciclohexilaminei poate suferi mai multe transformări, care sînt prezentate în figura 1, la produsele valorificabile încadrate în chenar. O succintă analiză arată avantaje nete în favoarea transformărilor catalitice, care duc la mai multe produse valorificabile direct şi implică cheltuieli auxiliare mai reduse.

Ing. ANTON BUZÁS, ing. CORNEL FĂGĂRAŞAN şi fiz. ROZALIA SÁNDOR, Institutul de cercetări produse auxiliare, organice-Mediaş.

Principalele reacţii care ar putea avea importanţă sînt următoarele:



Se cunosc numeroase date din literatură, în primul rînd, asupra reacţiilor de dehidrogenare a ciclohexanului. Cele mai active sisteme catalitice s-au dovedit cele conţinînd metalele nobile pe diverşi suporţi [1 — 3], ca alumina, diferiţi spineli şi, de la

Tabelul 1

CĂLDURILE DE REACȚIE (kcal/mol), ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (K), ALE REACȚIILOR (1) — (4).

Reacția nr.	Temperatura, K					
	273	373	473	573	673	773
(1)	+49,18	+49,65	+50,13	+50,60	+51,07	+51,65
(2)	−10,84	−11,20	−11,68	−12,36	−12,91	−13,85
(3)	−26,14	−26,63	−27,37	−28,50	−29,37	−31,03
(4)	+18,90	+18,64	+18,04	+16,66	+16,82	+16,12

Datele prezentate în tabel s-au calculat pe baza căldurilor de formare a reacțiilor folosind metoda contribuțiilor de grup [19]. Energiile legăturilor caracteristice din moleculă sînt:

	kcal/mol	[20]
C—C	80,5	
C—H	98,2	
C—N	55,83	
N—H	92,2	

caz la caz, aditivate cu Cr, Mn, Zn [4, 5], Ir [6], *Y* [7]. Catalizatorii astfel modificați posedă activitate mărită, rezistență la otrăvuri și o selectivitate mai bună prin reducerea reacțiilor de hidrocracare. Un loc important alături de metalele nobile îl ocupă și nichelul, depus cel mai des pe kieselgur și alumină. Suporții de gel de silice, azbest, negru de fum nu asigură activitați satisfăcătoare [8]. În sistemul benzen-ciclohexan, nichelul poate juca rolul de promotor în catalizatorul de cupru depus pe un amestec de oxid de aluminiu și magneziu [9]. Se mai pot folosi pentru prepararea catalizatorilor Cr, Co, Be, Mg, Zn, Cd, hidruri de Ti, Zr, Hf [10—15]. A fost încercată activitatea zeoliților naturali și sintetici de tipul NaAl*Y*, NaCr*X*, NaCr*Y*, dar aceștia sînt activi la temperaturi mai ridicate: 500—600°C [16].

Reacțiile de dezalchilare sînt catalizate de metalele nobile, la un nivel al energiei de activare de 33—40 kcal/mol. Activitatea descrește în șirul Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru [17]. Despre reacția de dezaminare catalitică se știe că alumina (γ), la 300—340°C, catalizează, pe lîngă dezaminarea propriuzisă, și reacții de disproporționare între amine, energiile de activare fiind de circa 26 kcal/mol [18].

Lucrările experimentale s-au efectuat într-o instalație de laborator, confecționată din OL 37 și care lucrează în flux continuu în domeniul de temperatură de 20—500°C, în limitele de presiune de 500 ÷ 1000 mm Hg. Vaporizarea N,N-dietilciclohexilaminei se realizează în curent de gaz, care totodată re-

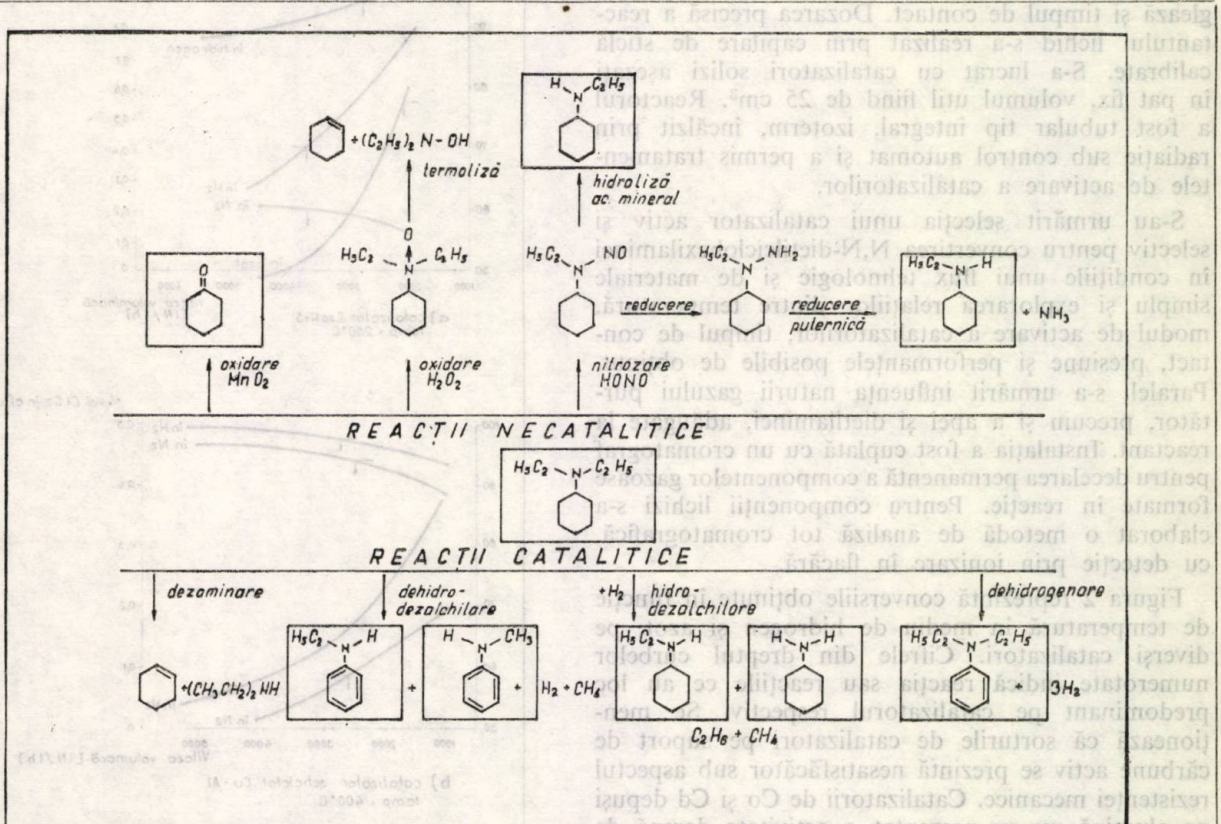


Fig. 1. Principalele transformări posibile ale N,N-dietilciclohexilaminei.

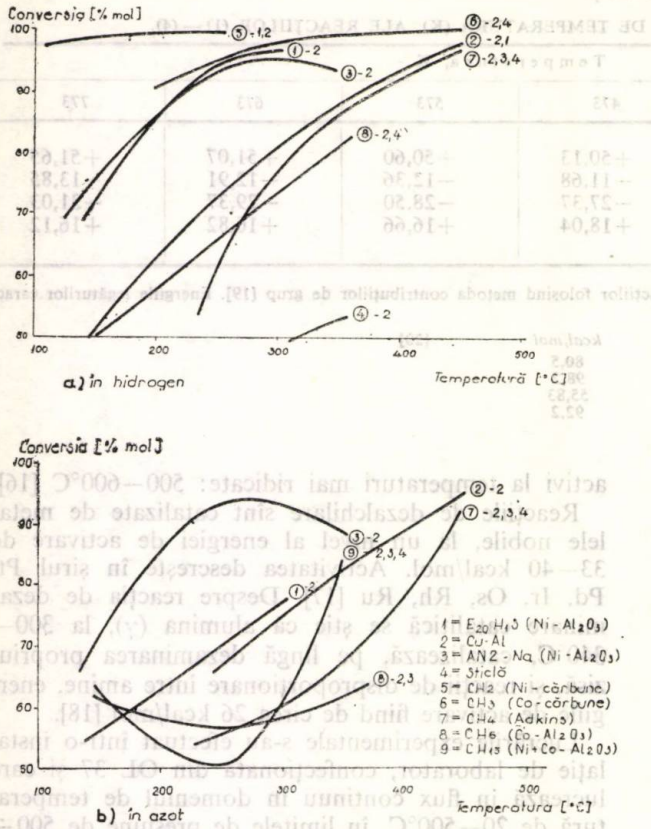


Fig. 2. Conversia N, N-dietilciclohexilaminei în funcție de temperatură, pe diverși catalizatori.

glează și timpul de contact. Dozarea precisă a reactantului lichid s-a realizat prin capilare de sticlă calibrate. S-a lucrat cu catalizatori solizi așezați în pat fix, volumul util fiind de 25 cm^3. Reactorul a fost tubular tip integral, izoterm, încălzit prin radiație sub control automat și a permis tratamentele de activare a catalizatorilor.

S-au urmărit selecția unui catalizator activ și selectiv pentru convertirea N,N-dietilciclohexilaminei în condițiile unui flux tehnologic și de materiale simplu și explorarea relațiilor dintre temperatură, modul de activare a catalizatorilor, timpul de contact, presiune și performanțele posibile de obținut. Paralel, s-a urmărit influența naturii gazului purtător, precum și a apei și dietilaminei, adăugate la reactant. Instalația a fost cuplată cu un cromatograf pentru decelarea permanentă a componentelor gazoase formate în reacție. Pentru componenții lichizi s-a elaborat o metodă de analiză tot cromatografică, cu detecție prin ionizare în flacără.

Figura 2 reprezintă conversiile obținute în funcție de temperatură în mediu de hidrogen și azot, pe diverși catalizatori. Cifrele din dreptul curbelor numerotate indică reacția sau reacțiile ce au loc predominant pe catalizatorul respectiv. Se menționează că sorturile de catalizatori pe suport de cărbune activ se prezintă nesatisfăcător sub aspectul rezistenței mecanice. Catalizatorii de Co și Cd depuși pe alumină nu au prezentat o activitate demnă de luat în considerare. Testul efectuat pe umplutură de sticlă boro-silicat s-a făcut pentru comparație, relația conversie-temperatură fiind cea obișnuită în general. Se constată cu această ocazie că există mai mulți catalizatori activi în convertirea N,N-dietilciclohexilaminei, în prezența hidrogenului, pe același catalizator obținîndu-se conversii mai mari decît în azot, iar peste 200°C apar reacții de descompunere, produsele fiind hidrocarburi saturate C_1, C_2. Faptul că apare transformarea reactantului pe umplutură de sticlă ne arată existența căii de activare termică. În ansamblu, predomină reacțiile de dezalchilare, fapt surprinzător la prima vedere.

În figura 3 se prezintă variația conversiei N,N-dietilciclohexilaminei și a conținutului de hidrocarburi din gazul efluent, în funcție de viteza volumară — adică de timpul de contact, pe doi catalizatori dintre cei mai activi, atît în mediu de hidrogen, cît și în azot. Se menționează că există o tendință de scădere a conversiei cu scăderea timpului de contact. Paralel, dar mai accentuat, scade proporția reacțiilor de descompunere. Pe catalizatorul scheletat Cu—Al se observă o creștere mică a conversiei cu creșterea vitezei volumare, fapt ce poate fi pus pe seama fenomenelor de transfer pe catalizatorul metalic. În toate situațiile rămîn preponderente reacțiile de dezalchilare.

Dacă se adaugă dietilamină la N,N-dietilciclohexilamină în proporție de 0,08 mol/mol, se observă scăderea conversiei cu 6% și reducerea totală a formării hidrocarburilor. Efectul prezenței dietilaminei,

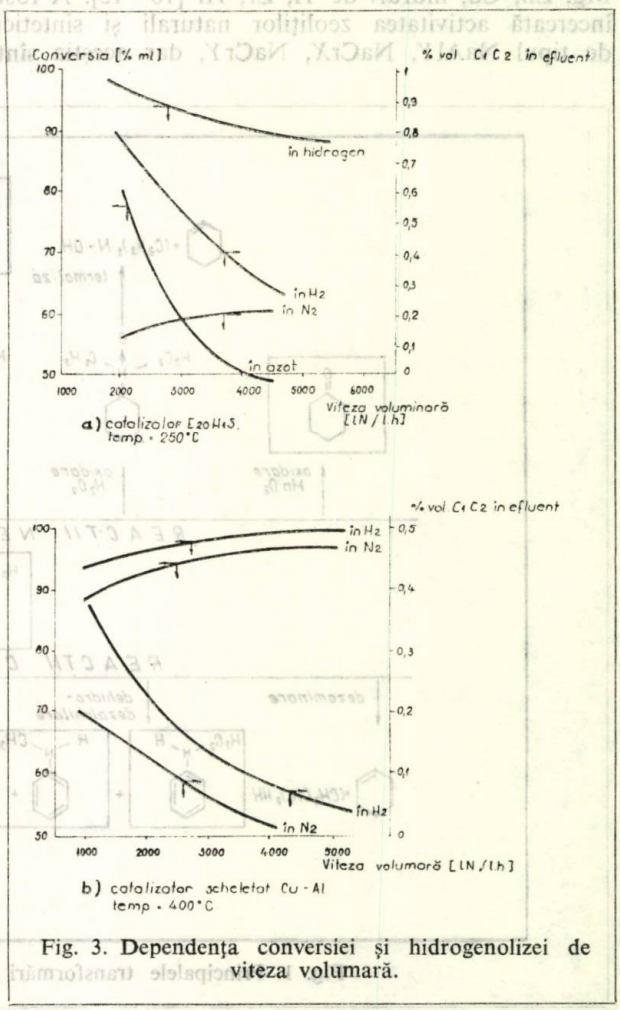


Fig. 3. Dependența conversiei și hidrogenolizei de viteza volumară.

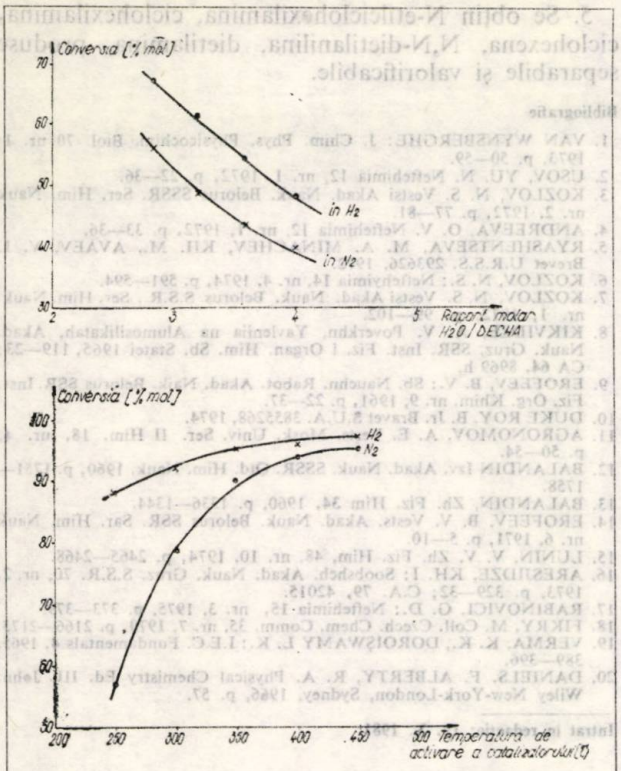


Fig. 4:

a — Variația conversiei DECHA la 300°C, în funcție de raportul molar H_2O/DECHA, pe catalizatorul Cu — Al; *b* — Influența temperaturii de activare a catalizatorului ANZ — Na asupra conversiei DECHA; la 250°C, mediu de H_2 și N_2.

însă, nu ajunge să restrîngă dezalchilarea. Tot pe catalizatorul Cu—Al s-a studiat efectul apei adăugate la reactant. Figura 4 a indică variația conversiei în funcție de cantitatea de apă prezentă în mediu de hidrogen și azot. Apa duce la scăderea conversiei cu 15—25%, în tot domeniul; și, analog situației precedente, ca și dietilamina, are ca efect dispariția hidrocarburilor, dar nu intervine în restrîngerea reacției de dezalchilare. În urma hidratărilor apare ciclohexanolul pînă la 10% în produsul catalizat.

În domeniul 600—1000 mm Hg, se observă influențe minore ale presiunii, și în primul rînd se arată sensibile reacțiile de descompunere, care se restrîng cu creșterea presiunii. La valorile superioare ale domeniului studiat se observă și o modestă scădere a dezalchilării. În figura 4 b se reprezintă variația activității catalizatorului AN_2—Na (lipsit de sodiu) în funcție de temperatura de activare. Interesant este faptul că acest catalizator se activează și în azot, la temperaturi de peste 300°C. În hidrogen, variația activității este mai redusă cu temperatura. Catalizatorul activat în azot asigură dezalchilare și dezaminare. Cînd tratamentul se face în hidrogen, pe lîngă acestea apare și dehidrogenare, dar într-o măsură neînsemnată.

Catalizatorii și condițiile interesante din punct de vedere practic se prezintă în figura 5. Se remarcă lipsa reacției de dehidrogenare, cu toate că aceasta ar fi cea mai avantajoasă cale de valorificare, întrucît se păstrează molecula integral. Condițiile tehnologice favorabile dehidrogenării, cum sînt: temperatura relativ ridicată, lipsa hidrogenului din sistem, presiunea scăzută, catalizatori care satisfac criteriul Balandin, nu au putut asigura decurgerea reacției de dehidrogenare, din cauza unor proprietăți sterice și energetice ale moleculei N,N-dietilciclohexilaminei.

Substituirea unui hidrogen în molecula ciclohexanului cu radicalul dietilamină duce la pierderea simetriei și la apariția unei polarități ce tinde să rigidizeze conformația „scaun". Radicalul dietilamino poate ocupa o poziție axială sau ecuatorială, cu rotație liberă în jurul legăturii C—N; de aceea, el se comportă ca un edificiu elastic față de inelul ciclohexilic și în procesul lui de adsorbție la suprafața catalizatorului nu primează condiții sterice. Lucrul acesta este demonstrat de conversiile mai mari obținute pe suprafețe specifice mai mari — cum are cărbunele activ —, independent de natura și concentrația elementului depus pe suport. Pe catalizatorii de alumină, azotul bazic interacționează cu suportul acid, rezultatul fiind nu dehidrogenarea ciclului, ci dezaminare și dezalchilare. Prin alcalinizarea suportului se diminuează această interacțiune și, ca urmare, se reduce reacția de dezaminare, deci, dispare ciclohexena din produsul de reacție. Apa nu intervine decît în etapa a doua de reacție, cînd se adiționează la nesaturatele formate — de aceea nu împiedică dezalchilarea și dezaminarea. La fenomenele structurale descrise, apar în completare și cele energetice. Din legăturile caracteristice moleculei, cea mai slabă este C—N; de aceea, ea este susceptibilă la rupere mai ușor decît legătura C—H

a) Date optime.

Catalizator	Temp. °C	Tip. reacție	Raport gravimetric produs principali
Cu — Al	300	dezalchilare în prezența apei	NECHA/CHol = 3/1
E 20 H1	200	dezalchilare dehidrogenare	NECHA/DEAN = 2/1 (H2) NECHA/DEAN = 5/1 (N2)
AN_2 — Na	250	dezalchilare dezaminare	NECHA/CHEX/CHA 2/1/0,5 (H2) NECHA/CHEX/CHA 1/1/0,5 (N2)

b) Aspecte sterice

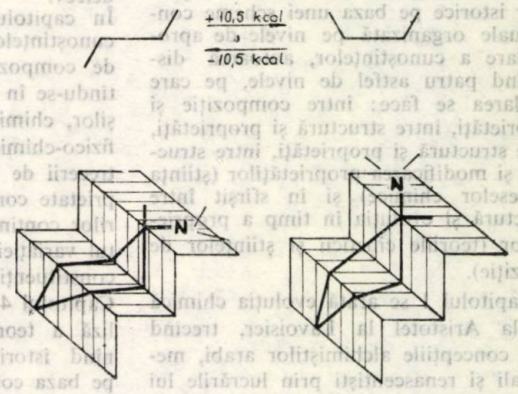


Fig. 5:

a — Date optime; *b* — Aspecte sterice.

şi este posibilă decurgerea reacţiei de dezaminare pe cale termică; înainte ca să se ajungă la nivelul activării reacţiei de dehidrogenare. Din datele experimentale obţinute se pot trage următoarele concluzii:

1. Pe catalizatorii încercaţi şi care nu conţin metale nobile nu are loc reacţia de dehidrogenare, care ar fi o cale optimă de valorificare. Explicaţia constă în structura moleculei şi în relaţiile energetice ale legăturilor caracteristice.

2. Preponderente sînt reacţiile de dezalchilare la azot şi dezaminare.

3. Randamentele de obţinere depind de temperatură, de timpul de contact, de suprafaţa activă a catalizatorilor. Dietilamina adăugată la reactant, pînă la 4%, nu intervine în modificarea proporţiei dintre produse. Apa prezentă reduce reacţiile de cracare şi hidrogenoliză, dar nu intervine în etapele primare ale catalizei.

4. Pe catalizatorii studiaţi, nivelul de temperatură la care lucrează este capabil să inducă şi reacţii de activare termică. Dezalchilarea şi dezaminarea decurg în mod concludent pe ambele căi.

5. Se obţin N-etilciclohexilamina, ciclohexilamina, ciclohexena, N,N-dietilanilina, dietilamina, produse separabile şi valorificabile.

Bibliografie

1. VAN WYNSBERGHE: J. Chim. Phys, Physicochim. Biol. 70 nr. 1, 1973, p. 50—59.
2. USOV, YU. N. Neftehimia 12, nr. 1, 1972, p. 22—36.
3. KOZLOV, N. S. Vestsi Akad. Nauk. Belorus SSSR. Ser. Him. Nauk nr. 2, 1972, p. 77—81.
4. ANDREEVA, O. V. Neftehimia 12, nr. 1, 1972, p. 33—36.
5. RYASHENTSEVA, M. A. MINACHEV, KH. M., AVAEV, V. I. Brevet U.R.S.S. 293626, 1972.
6. KOZLOV, N. S.: Neftehyimia 14, nr. 4, 1974, p. 591—594.
7. KOZLOV, N. S. Vestsi Akad. Nauk. Belorus S.S.R., Ser. Him. Nauk. nr. 1, 1972, p. 99—102.
8. KIKVIDZE, A. V. Poverkhn, Yavleniia na Alumosilikatah, Akad. Nauk. Gruz. SSR. Inst. Fiz. i Organ. Him. Sb. Statei 1965, 119—23; CA 64, 8969 h.
9. EROFEEV, B. V.: Sb. Nauchn. Rabot. Akad. Najk. Belorus SSR. Inst. Fiz. Org. Khim. nr. 9, 1961, p. 22—37.
10. DUKE ROY, B. Jr. Bravet S.U.A. 3855268, 1974.
11. AGRONOMOV, A. E. Vests. Mosk. Univ. Ser. II Him. 18, nr. 4, p. 50—54.
12. BALANDIN Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Him. Nauk. 1960, p. 1751—1758.
13. BALANDIN, Zh. Fiz. Him 34, 1960, p. 1336—1344.
14. EROFEEV, B. V. Vests. Akad. Nauk. Belorus SSR. Sar. Him. Nauk nr. 6, 1971, p. 5—10.
15. LUNIN, V. V. Zh. Fiz. Him, 48, nr. 10, 1974, p. 2465—2468.
16. ARESJIDZE, KH. I: Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. S.S.R. 70, nr. 2, 1973, p. 329—32; C.A. 79, 42015.
17. RABINOVICI, G. D.: Neftehimia 15, nr. 3, 1975, p. 373—379.
18. FIKRY, M. Coll. Czech. Chem. Comm. 35, nr. 7, 1970, p. 2166—2173.
19. VERMA, K. K., DOROIŞWAMY L. K.: I.E.C. Fundamentals 4, 1965, 389—396.
20. DANIELS, F. ALBERTY, R. A. Physical Chemistry Ed. III. John. Wiley New-York-London, Sydney, 1966, p. 57.

Intrat în redacţie: 19. X. 1981

recenzii

M. SH. JAMBULOVA: Razvitie neorganiceskoy khimii **Deszvoltarea chimiei anorganice.** Ed. Nauka Kazakhskoy S.S.R., Alma Ata, 1981, 185 pag.

Într-un volum redus, lucrarea prezintă sintetic liniile directoare ale apariţiei şi dezvoltării chimiei anorganice ca ramură a ştiinţelor chimice. Originalitatea lucrării constă în abordarea aspectelor istorice pe baza unei scheme conceptuale organizată pe nivele de aprofundare a cunoştinţelor, autoarea distingînd patru astfel de nivele, pe care corelarea se face: între compoziţie şi proprietăţi, între structură şi proprietăţi, între structură şi proprietăţi, între structură şi modificarea proprietăţilor (ştiinţa proceselor chimice) şi în sfîrşit între structură şi evoluţia în timp a proprietăţilor (teoriile cineticii şi ştiinţelor de tranziţie).

În capitolul 1 se arată evoluţia chimică de la Aristotel la Lavoisier, trecînd prin concepţiile alchimiştilor arabi, medievali şi renascentişti prin lucrările lui Boyle, Lomonosov şi ale pneumochimiştilor şi prin teoria flogistonului, analizată dintr-un punct de vedere unitar: cel al cristalizării şi precizării noţiunii de element chimic.

Capitolul 2 este consacrat desăvîrşirii în secolul 19 a stabilirii corelaţiei principale între compoziţia elementară şi proprietăţi, trecîndu-se în revistă apariţia legilor stoechiometriei, a teoriei cinetico moleculare şi a sistemului periodic al elementelor chimice al lui Mendeleev.

În capitolul 3 se expune dezvoltarea cunoştinţelor privind chimia fazelor de compoziţie variabilă (bertolide),tratîndu-se în mod unitar chimia complecşilor, chimia soluţiilor şi teoria analizei fizico-chimice din punct de vedere al trecerii de la dependenţele discrete proprietate compoziţie la studiul modificărilor continue a proprietăţilor sub efectul variaţiei treptate a proporţiei dintre constituenţi.

Capitolul 4 reprezintă o valoroasă analiză a teoriilor chimiei actuale, expunînd istoria contemporană a chimiei pe baza corelaţiilor menţionate anterior a proprietăţilor cu structura, chimia solidelor, chimia defectelor, chimia polimerilor anorganici.

Capitolul 5 prezintă stadiul atins de chimia anorganică în privinţa ultimelor două paliere ale cunoaşterii din schema introductivă. Se prezintă motivat şi în detaliu diferenţele dintre chimia organică şi cea anorganică în privinţa ritmului de atingere a nivelelor superioare de cunoaştere, trecerea de la palierul compoziţonal la cel structural necesitînd numai 30 ani în chimia organică faţă de peste 100 ani în cazul chimiei anorganice, care are un obiect de studiu mult mai larg din punct de vedere al compoziţiei elementare şi al variabilităţii proprietăţilor substanţelor studiate.

Capitolul 6 plasează chimia anorganică în cadrul ştiinţelor chimice, justifică rolul chimiei generale ca disciplină distinctă şi prezintă o analiză metodologică a ponderii diferitelor capitole în predarea chimiei generale şi anorganice la nivel universitar.

Faţă de atîtea alte istorii ale chimiei, cartea prezentată se remarcă prin nivelul de generalizare filozofică atins, ca şi prin tendinţa către o analiză logică şi coerentă a ordinii de apariţie istorică a diferitelor noţiuni, teorii şi sisteme conceptuale din chimie.

FL. EM. DANEŞ

NICOLAE NAUM
PETRU ONU
NICOLAE BÎLBĂ
GHEORGHE MIHĂILĂ
VASILE ABABI

Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți sintetici.

V. Sinteza și caracterizarea structural-texturală a catalizatorului de tip fajazitic

C.Z. 66.095.253 : 547.533

Folosind o masă de reacție formată din silicat de sodiu, silice coloidală și aluminat de sodiu, pe cale hidrotermală, s-au sintetizat mai mulți zeoliți de tip X și Y, cu diferite rapoarte molare SiO_2/Al_2O_3. Probele obținute au fost modificate prin schimb ionic, obținîndu-se zeoliți în forma Ca, Mg, Ni, Ce, La și H. Din probele astfel modificate, s-au preparat catalizatori prin granulare, folosind ca liant bentonita micronizată de Satu Mare, urmată de activare termică. La catalizatorii astfel obținuți, s-a determinat capacitatea de adsorbție, rezistența mecanică și caracteristicile structural-texturale.

Several X and Y type zeolites with various SiO_2/Al_2O_3 molar ratios were hydrothermally synthesized using a reaction mass made of sodium silicate, colloidal silica and sodium aluminate. The samples obtained were modified by ionic exchange, resulting zeolites of the form: Ca, Mg, Ni, Ce, La, and H. From the modified samples, catalysts were prepared by granulation using micronized bentonite of Satu Mare as binder, followed by a thermal activation. The adsorbtion capacity, the mechanical resistence and the structural-textural characteristics of the catalysts obtained were determined.

Используя реакционную массу из силиката натрия, коллоидной окиси кремния и алюмината натрия было синтезировано гидротермальным путем несколько цеолитов типа X и Y, с различным молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3. Полученные образцы модифицировались ионным обменом для образования цеолитов Ca, Mg, Ni, Ce, La и H. Гранулированием модифицированных образцов приготовлялись катализаторы, с применением микронизированного бентонита в качестве вяжущего. После термической активации, у этих катализаторов определялись адсорбционная способность, механическая прочность и структурно — текстурные характеристики.

Toluenul este un produs petrochimic de mare tonaj și cu utilizări practice din ce în ce mai importante. Este foarte utilizat în reacții de disproporționare și alchilare cu obținere de xileni, în special *o*- și *p*-xilen, necesari industriei de coloranți, de materiale plastice, de fibre sintetice etc.

Pentru alchilarea toluenului și a altor hidrocarburi aromatice s-au folosit diverse tipuri de catalizatori, inclusiv zeoliți sintetici cu proprietăți de site moleculare, [1—7]. Catalizatorii zeolitici au o serie de caracteristici structurale specifice și manifestă o selectivitate și o activitate catalitică superioară celei realizate cu ajutorul catalizatorilor clasici. Paralel cu obținerea și utilizarea în practică a sitelor moleculare, s-au emis diferite teorii care încearcă să explice activitatea catalitică a acestor produși. Pentru reacțiile de alchilare a hidrocarburilor aromatice, între aceste teorii nu există o concordanță deplină în ceea ce privește legătura dintre natura centrilor activi ai catalizatorilor zeolitici și proprietățile chimico-structurale, precum și cele fizico-texturale. De asemenea, mecanismul procesului de alchilare depinde de reactivitatea pozițiilor nucleului aromatic susceptibile de atac electrofil, de aciditatea sau bazicitatea catalizatorului respectiv, de temperatură și de raportul masic reactant/catalizator.

În vederea stabilirii condițiilor care favorizează obținerea selectivă a produselor monoalchilate, precum și reducerea la minimum a numărului de experiențe, în lucrările [8—13] s-a efectuat un studiu teoretic al reacțiilor de alchilare a toluenului cu alcooli $C_1—C_3$. Actualmente, cercetările sînt orientate fie către obținerea de zeoliți cu proprietăți specifice, fie către utilizarea lor aproape în exclusivitate ca suporturi active, la prepararea catalizatorilor. În acest sens, în această lucrare se prezintă sinteza și caracterizarea structural-adsorbtivă și fizico-texturală a zeoliților fajazitici X și Y, în vederea utilizării lor în procesul de alchilare a toluenului cu alcooli $C_1—C_3$. Cercetările se referă la zeoliții de tip X și Y, cu calciu, magneziu, nichel, ceriu, lantan și hidrogen.

Nota IV a apărut în Bul. Inst. Pol. Iași, secția chimie și inginerie chimică, **27**, fasc. 3—4, 1981, p. 47—51.

Dr. chim. NICOLAE NAUM, dr. chim. PETRU ONU, dr. chim. NICOLAE BÎLBĂ, dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ și prof. dr. ing. VASILE ABABI, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Catalizatorii fajazitici prezintă o foarte bună stabilitate termică şi chimică, rezistenţă faţă de otrăvuri cu azot, sulf etc., precum şi o activitate catalitică şi o selectivitate deosebit de ridicate.

Pentru prepararea catalizatorilor zeolitici, s-au folosit site moleculare NaX şi NaY, obţinute prin sinteza hidrotermală [14, 15].

Pentru comparaţie, s-a utilizat o sită moleculară comercială NaY (Davison). Structura şi cristalinitatea produselor finale au fost verificate cu ajutorul difracţiei razelor X, iar stabilitatea termică s-a verificat prin metoda derivatografică. Proprietăţile de sorbţie (capacitatea de adsorbţie şi suprafaţa specifică) s-au determinat cu o instalaţie gravimetrică de tip B.E.T. [16]. Formele cationice, conţinînd metale bivalente (Ca, Mg şi Ni) şi trivalente (Ce şi La), au fost obţinute prin schimb ionic la temperatura de 85°C, într-o soluţie apoasă 0,1 M a azotaţilor respectivi. În acest fel, prin schimb ionic direct, în mai multe etape, s-au obţinut formele Me II Ze şi Me III Ze. Forma hidrogen s-a obţinut prin tratarea cu o soluţie de sulfat de amoniu 1 M [17]. Compoziţia chimică finală, după schimbul ionic, s-a determinat cu un aparat de raze X cu fluorescenţă, tip Norelco-3000. Proprietăţile acide ale catalizatorilor utilizaţi au fost studiate şi prezentate într-o lucrare anterioară [17].

Granularea pulberilor fine de catalizatori s-a realizat după procedeul descris în lucrările [18, 19], cu ajutorul unui extruder de laborator, la dimensiuni de 1—2 mm, folosind ca liant bentonită micronizată, activată chimic [20]. Mărimea şi distribuţia porilor probelor granulate s-au determinat cu ajutorul unui porozimetru Carlo-Erba, iar rezistenţa lor mecanică la compresiune, cu ajutorul unui aparat construit de autorii acestui studiu.

Căldurile de adsorbţie a toluenului şi alcoolului metilic pe catalizatorii activaţi la 500 şi, respectiv, la 700°C s-au determinat prin metoda cromatografică [21].

Rezultate şi discuţii

Catalizatorii supuşi studiului au fost preparaţi prin amestecarea în diferite proporţii a soluţiilor de silicat de sodiu, silice coloidală şi aluminat de sodiu, obţinîndu-se astfel geluri, care au fost supuse cristalizării prin încălzire la temperatura de 90—100°C. Rapoartele molare folosite pentru prepararea zeoliţilor sînt prezentate în tabelul 1. Lucrînd în limita

Tabelul 1

COMPOZIŢIA GELURILOR SUPUSE CRISTALIZĂRII

Nr. crt.	Tipul de zeolit	Compoziţia, rapoarte molare		
		SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/Al_2O_3	H_2O/Al_2O_3
1	Na*X*	3—5	1,20—1,50	35—60
2	Na*Y*	8—40	0,20—1,70	20—60

acestor valori, au fost încercate mai multe variante, obţinîndu-se site moleculare de tip *X* şi *Y* de compoziţie diferită. Probele finale au fost filtrate, spălate cu apă deionizată pînă la *p*H = 9—12 şi apoi uscate timp de 4 ore la 115°C, după care au fost analizate chimic şi structural. Caracterizarea structurală prin metode fizice, ca: analiza derivatografică şi difracţia razelor X, au pus în evidenţă o stabilitate termică şi o cristalinitate ce concordă cu datele din literatură [22, 23]. Analiza derivatografică s-a realizat cu un aparat F. Paulik şi L. Erdey, în următoarele condiţii de lucru: DTA = 1/2, DTG = 1/3 şi TG = 50; pentru determinarea spectrului de difracţie s-a utilizat un aparat de difracţie tip TUR/M-62, folosind radiaţia Kα a cuprului.

Datorită structurii poroase, cît şi dimensiunilor constante ale porilor, de ordinul diametrului moleculelor, sitele moleculare posedă o suprafaţă internă foarte mare în comparaţie cu cea externă şi prezintă bune proprietăţi adsorbante. Proprietăţile de sorbţie, concretizate prin capacitatea de adsorbţie şi suprafaţa specifică, s-au determinat pe o instalaţie gravimetrică de tip B.E.T.

În tabelul 2 sînt prezentate datele obţinute la adsorbţia apei şi a benzenului şi raportul molar, SiO_2/Al_2O_3, al probelor studiate.

Tabelul 2

CAPACITATEA DE ADSORBŢIE A PROBELOR SINTETIZATE

Proba	SiO_2/Al_2O_3	Capacitatea de adsorbţie, g/100 g probă	
		apă	benzen
Na*X*	3,10	27,90	25,50
Na*Y*	4,25	26,70	25,00

Datele din tabelul 2 sînt în bună concordanţă cu datele obţinute de alţi cercetători [24].

Suprafaţa specifică, calculată din izotermele de adsorbţie a azotului la temperatura de —196°C, are valoarea de 760 şi 680 m^2/g pentru probele Na*X* şi, respectiv, Na*Y*. Aceste valori sînt în concordanţă cu datele analizei derivatografice şi roengenografice, care indică pentru aceste probe o structură de sită moleculară. De asemenea, se observă că valorile suprafeţei specifice sînt confirmate şi de izotermele de adsorbţie ale benzenului, prezentate în figura 1.

O etapă importantă, premergătoare preparării catalizatorului zeolitic, în diferite forme cationice, îl constituie schimbul ionic, care constă în contac-

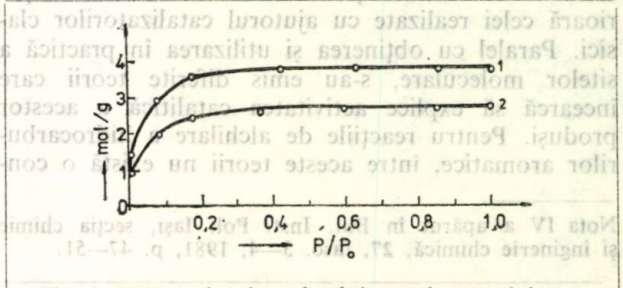


Fig. 1. Izotermele de adsorbţie a benzenului: *1* — proba Na*X* (N_1); *2* — proba Na*Y* (N_2)

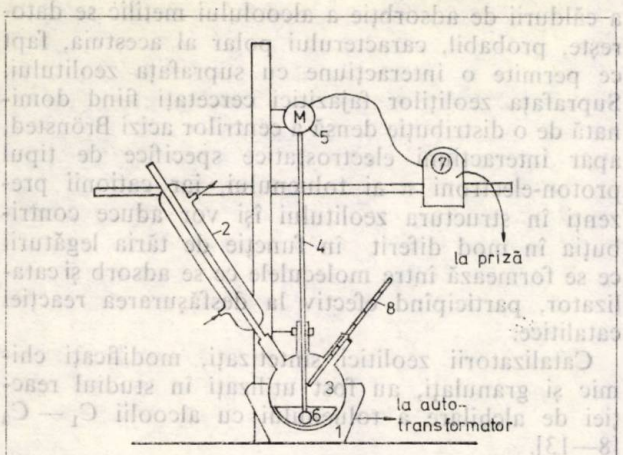


Fig. 2. Instalație de laborator pentru schimb ionic: *1* — rezistență electrică; *2* — refrigerent; *3* — balon cu trei gîturi; *4*, *5* și *6* — sistem de agitare; *7* — autotransformator; *8* — termometru.

tarea zeolitului, sub formă de pulbere, cu soluția apoasă a cationului de schimb. Schimbul ionic s-a realizat într-o instalație prezentată în figura 2.

Prin schimbul ionic direct, în mai multe etape, s-au obținut formele Me^{II} Ze și Me^{II} Ze. În toate cazurile, *p*H-ul soluției de schimb a fost 4,5. Pentru forma H, s-a utilizat o soluție de sulfat de amoniu, 1 M.

S-au supus schimbului ionic probele indicate în tabelul 2, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 3. Așa cum se vede din tabel, între valorile gradului de schimb există unele diferențe datorate razei, valenței și densității cationilor ce participă la schimb. Acestea modifică dimensiunile cavităților, și ca urmare, apar neuniformități ale suprafeței, fapt ce influențează considerabil activitatea catalitică.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PROBELOR MODIFICATE PRIN SCHIMB IONIC

Simbolul	Tipul de zeolit	Cationul de schimb	Gradul de schimb, %	Raportul molar SiO_2/Al_2O_3
N_1	*X*	Ceriu	87,00	3,10
N_2^*	*Y*	Ceriu	83,78	5,36
N_3^*	*Y*	Lantan	90,13	5,36
N_4	*Y*	Magneziu	92,00	4,25
N_5	*Y*	Calciu	90,00	4,25
N_6	*Y*	Nichel	80,00	4,25
N_7	*Y*	Amoniu	95,00	4,25
N_8	*Y*	Ceriu	79,75	4,25
N_9	*Y*	Lantan	81,75	4,25
N_{10}	*X*	Lantan	85,25	3,10

* — Na*Y* — produs de firma Davison

După schimbul ionic, probele s-au supus unei stabilizări a structurii cristaline, prin activare treptată la temperaturi cuprinse între 400 și 700°C, în atmosferă de aer uscat.

Adsorbția benzenului, pe probele activate, a indicat o stabilizare a structurii cristaline a acestora în ordinea:

$$HY > Me^{III}\,Ze > Me^{II}Ze > Me^{III}X$$

fapt ce atestă o îmbunătățire a stabilității termice odată cu scăderea alcalinității ionilor de schimb.

Influența cumulată a principalilor factori structurali care determină caracterul acid al suprafeței catalizatorilor, precum și a factorilor de natură chimică, cum ar fi gradul de decationizare și natura cationilor de schimb, explică aspectele complexe care caracterizează formele de existență a acidității pe suprafața catalizatorilor zeolitici. În acest sens, determinarea acidității totale și a celei protonice, pe baza schimbului ionic [17], a pus în evidență faptul că, pe suprafața zeoliților cercetați, predomină o distribuție densă a centrilor acizi Brönsted, care ar putea fi responsabili de activitate catalitică. De asemenea, s-a constatat că aciditatea de tip Brönsted este dependentă de conținutul de ioni de ceriu sau lantan, iar aciditatea neprotonică a zeoliților studiați scade odată cu creșterea raportului molar SiO_2/Al_2O_3.

Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și termice, precum și pentru prelungirea duratei de exploatare a catalizatorului, în amestec s-a introdus și oxid de calciu pur. Datele referitoare la capacitatea de adsorbție a benzenului și rezistența mecanică a granulelor de catalizator sînt prezentate în tabelul 4.

Din tabelul 4 se observă deosebiri în ceea ce privește capacitatea de adsorbție și rezistența mecanică a probelor. Aceste deosebiri s-ar putea datora, în mare măsură, cationului de schimb, naturii suportului, precum și liantului utilizat.

Natura și volumul porilor joacă un rol deosebit în comportarea corpurilor poroase. În acest sens, în figura 3, este reprezentată distribuția cumulativă

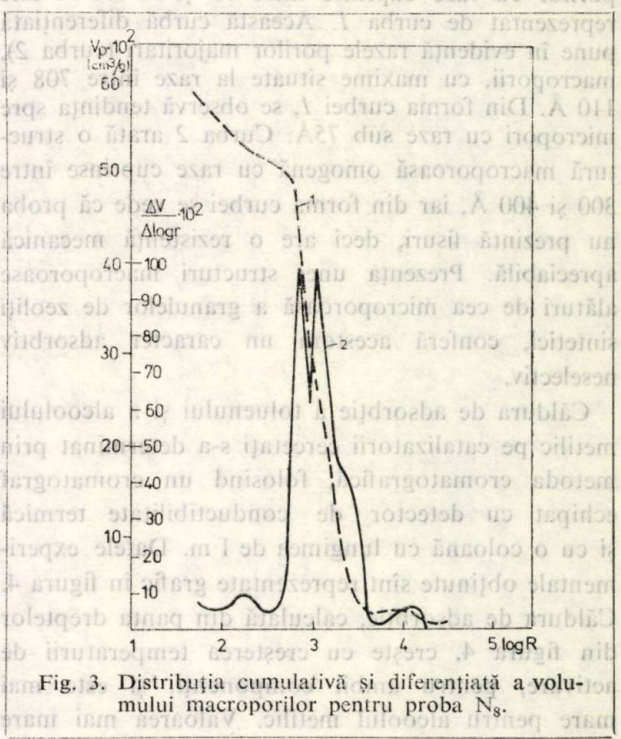


Fig. 3. Distribuția cumulativă și diferențiată a volumului macroporilor pentru proba N_8.

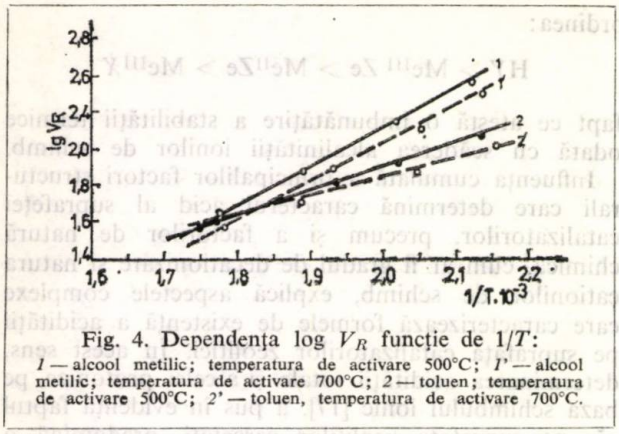


Fig. 4. Dependenţa log V_R funcţie de $1/T$:
1 — alcool metilic; temperatura de activare 500°C; *1'* — alcool metilic; temperatura de activare 700°C; *2* — toluen; temperatura de activare 500°C; *2'* — toluen, temperatura de activare 700°C.

Tabelul 4

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ŞI DE ADSORBŢIE ALE GRANULELOR DE CATALIZATOR

Simbolul probei	Capacitatea de adsorbţie faţă de benzen, g/100 g probă	Rezistenţa mecanică, kgf/mm²
N_1	18,10	0,370
N_2	14,90	0,580
N_3	14,65	0,550
N_4	14,35	0,500
N_5	14,28	0,480
N_6	14,45	0,490
N_7	15,25	0,490
N_8	13,88	0,452
N_9	13,72	0,438
N_{10}	17,90	0,365

şi diferenţiată a volumului macroporilor pentru proba N_8, cu diametrul granulei de 1 mm, realizată cu un porozimetru Carlo-Erba. Volumul total al macroporilor corespunde valorii de 0,5668 cm³/g. Din figura 3, se observă că volumul cumulativ al porilor cu raze cuprinse între 75 şi 75 000 Å este reprezentat de curba *1*. Această curbă diferenţiată pune în evidenţă razele porilor majoritari (curba *2*), macroporii, cu maxime situate la raze între 708 şi 110 Å. Din forma curbei *1*, se observă tendinţa spre micropori cu raze sub 75Å. Curba *2* arată o structură macroporoasă omogenă cu raze cuprinse între 300 şi 400 Å, iar din forma curbei se vede că proba nu prezintă fisuri, deci are o rezistenţă mecanică apreciabilă. Prezenţa unei structuri macroporoase alături de cea microporoasă a granulelor de zeoliţi sintetici, conferă acestora un caracter adsorbtiv neselectiv.

Căldura de adsorbţie a toluenului şi a alcoolului metilic pe catalizatorii cercetaţi s-a determinat prin metoda cromatografică, folosind un cromatograf echipat cu detector de conductibilitate termică şi cu o coloană cu lungimea de 1 m. Datele experimentale obţinute sînt reprezentate grafic în figura 4. Căldura de adsorbţie, calculată din panta dreptelor din figura 4, creşte cu creşterea temperaturii de activare, pentru ambii componenţi, şi este mai mare pentru alcoolul metilic. Valoarea mai mare a căldurii de adsorbţie a alcoolului metilic se datoreşte, probabil, caracterului polar al acestuia, fapt ce permite o interacţiune cu suprafaţa zeolitului. Suprafaţa zeoliţilor fajazitici cercetaţi fiind dominată de o distribuţie densă a centrilor acizi Brönsted, apar interacţiuni electrostatice specifice de tipul proton-electroni π ai toluenului, iar cationii prezenţi în structura zeolitului îşi vor aduce contribuţia în mod diferit în funcţie de tăria legăturii ce se formează între moleculele ce se adsorb şi catalizator, participînd efectiv la desfăşurarea reacţiei catalitice.

Catalizatorii zeolitici sintetizaţi, modificaţi chimic şi granulaţi, au fost utilizaţi în studiul reacţiei de alchilare a toluenului cu alcoolii $C_1 - C_3$ [8—13].

Concluzii

Prin sinteză hidrotermală s-au obţinut zeoliţi de tip fajazitic, X şi Y, cu rapoarte molare, SiO_2/Al_2O_3, diferite. Analiza structurală prin metode fizice, precum şi determinarea proprietăţilor de sorbţie au pus în evidenţă caracterul de sită moleculară al acestora. Ca urmare a schimbului ionic şi a activării termice, s-a realizat o stabilizare a structurii lor cristaline. Aciditatea şi căldura de adsorbţie au scos în evidenţă, pe suprafaţa catalizatorilor zeolitici, existenţa unor interacţiuni electrostatice specifice. Capacitatea de adsorbţie, porozitatea, rezistenţa termică şi rezistenţa mecanică a probelor de zeoliţi, granulate, folosind ca liant bentonita micronizată, se încadrează în limitele impuse de practica industrială.

Bibliografie

1. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S. şi WISE, J. J., J. Catalysis, 5, 1966, p. 81.
2. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A. şi LANDIS, P. S., J. Catalysis, 5, 1966, p. 484.
3. VENUTO, P. B. şi LAWIS P. S., Adv. Catalysis, 18, 1968, p. 259.
4. VENUTO, P. B., Chem. Tech. 23, 1971, p. 2, 5.
5. MINACHEV, KH. M., ISAKOV, I. IA. şi GARANIN, V. I., Neftehimia, 6, 1966, p. 53.
6. MINACHEV, KH. M., MOSTIKOV, E. S. şi LEONTEV, A. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 11, 1971, p. 2586.
7. BECKER, K. A., KARGE, H. G. şi STREUBAL, W. J., J. Catalysis, 28, 1973, p. 453.
8. NAUM, N., SURPĂŢEANU, GH., ABABI, V. şi VITAN, F., Bulet. Inst. polit. Iaşi, 24, nr. 1—2, 1978, p. 63.
9. NAUM, N., VITAN, F., ABABI, V. şi SURPĂŢEANU, GH., Bulet. Inst. Polit. Iaşi, 24, nr. 3—4, 1978, p. 57.
10. SURPĂŢEANU, GH., NAUM, N., ABABI, V., VITAN, F. şi CONSTANTINESCU, M., Rev. Chim., 30, nr. 1, 1979, p. 15.
11. VITAN, F., NAUM, N., ABABI, V. şi SURPĂŢEANU, GH., Rev. Chim., 30, nr. 2, 1979, p. 121.
12. VITAN, F., NAUM, N., ABABI, V., SURPĂŢEANU, GH., Rev. Chim., 30, nr. 3, 1979, p. 211.
13. NAUM, N., SURPĂŢEANU, GH., ABABI, V., VITAN, F. şi CONSTANTINESCU, M., Bulet. Inst. polit. Iaşi, 27, nr. 1—2, 1981.
14. ONU, P. şi ABABI, V., Materiale de construcţie, 3, nr. 2, 1973, p. 116.
15. BÎLBĂ, N., şi ABABI, V., Rev. Roum. Chim., 21, nr. 2, 1976, p. 285.
16. ABABI, V., BÎLBĂ, N., ONU, P., MIHĂILĂ, GH., NAUM, N. şi LUCA, C., Bulet. Inst. politehnic Iaşi, 26, nr. 3—4, 1980, p. 51.
17. NAUM, N., Teză de doctorat, Inst. polit. Iaşi, 1981.
18. RUSSU, R. şi GHEORGHE, G., Rev. Chim., 22, nr. 6, 1971, p. 352.
19. BIDIAN, V., PUIA, M., TĂUTU, GH., PEPENE, R. şi POP, E., Simpozionul „Valorificarea substanţelor nemetalifere", Cluj-Napoca, 26—28 noiemb. 1979. 3, lucrarea nr. 11.
20. CREMLER, E. şi BEYER, H., Chem. Tech., 11, 1959, p. 142.
21. POLAK, F. şi WIIKOSZ, J., Prezem. Chem., 44, 1965, p. 207.
22. JOHSON, O., J. Phys. Chem. 59, 1955, p. 827.
23. BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves, John Willey and Sons, New York-London-Sydney-Paris, 1974.

Intrat în redacţie: 18, IV. 1981

MELANIA BOZEŞANU
ILEANA IOSIF
NICULAE I. IONESCU
GRIGORE POP

Piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă

C.Z. 547.215:66.092

Piroliza omogenă a n-heptanului în prezenţa şi în absenţa vaporilor de apă a arătat că în reactor de cuarţ, apa acţionează ca un diluent inert. Acest rezultat este susţinut de distribuţia produselor de reacţie, de tendinţa de scădere a constantei de viteză cu creşterea conversiei, precum şi de valorile energiei de activare şi a constantei cinetice b.

The thermal decomposition of n-heptane in the presence and absence of steam has indicated that in a silica reactor, steam acts as an inert diluent. This result is supported by the composition of the reaction products, the decreasing tendency of the rate constant along with the conversion increase and by the values of the activation energy and the kinetic constant "b".

Гомогенный пиролиз н-гептана в присутствии или отсутствии водяного пара показал, что в кварцевом реакторе вода действует как инертный разбавитель. Этот результат подтверждается распределением продуктов реакции, тенденцией константы скорости к уменьшению по мере роста конверсии и значением энергии активации и кинетической константы « b ».

În procesele industriale de piroliză a hidrocarburilor are loc o depunere masivă de cărbune pe pereţii reactorului. În acest fel, proprietăţile de perete ale reactorului se modifică în mod continuu, ceea ce poate atrage după sine o modificare continuă a compoziţiei produselor de reacţie. Reproductibilitatea determinărilor, care necesită condiţii constante de reacţie, poate fi îmbunătăţită fie prin scăderea presiunii parţiale a compusului implicat în reacţie cu ajutorul unui diluant inert, fie prin pasivarea suprafeţei cu agenţi de suprafaţă. Un diluant inert folosit în mod obişnuit în industrie îl constituie adaosul de vapori de apă. În anumite condiţii, însă, acest diluant poate acţiona ca un reactant [1].

Pornind de la aceste constatări, în continuarea cercetărilor referitoare la piroliza omogenă a unor hidrocarburi lichide [2], s-a urmărit piroliza omogenă a n-C_7H_{16} în prezenţa vaporilor de apă.

Partea experimentală

S-a utilizat aceeaşi instalaţie experimentală şi aceeaşi metodă de lucru descrise anterior [2].

Reactorul folosit a fost din cuarţ, avînd un volum de 65 cm³.

S-a lucrat cu amestecuri iniţiale 1:1 de *n*-heptan şi vapori de apă, la temperaturile de 640, 688 şi 742°C şi la timpi de contact cuprinşi între 2,8 şi 7,8 s.

Chim. MELANIA BOZEŞANU, dr. chim. ILEANA IOSIF, dr. chim. NICULAE IONESCU şi dr. ing. GRIGORE POP, Institutul de cercetări chimice—Bucureşti.

Metoda de analiză a produselor gazoase a fost aceeaşi [2], pentru produsele lichide folosindu-se un cromatograf tip Pye-Unicam 104 cu detector cu ionizare în flacără.

În experienţele efectuate într-un reactor tubular îngust, în care gradienţii radiali de temperatură sînt neglijabili, s-a înregistrat în fiecare experienţă profilul longitudinal de temperatură prin măsurarea temperaturii în 19 puncte, situate la distanţe de 2 cm.

Volumul echivalent al reactorului s-a calculat după metoda lui Hougen şi Watson [3] cu ajutorul formulei:

$$V_R = \frac{V}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_M}\right)\right] \qquad (1)$$

în care:

T_i este temperatura în punctul în care se face citirea;
T_M — temperatura maximă în reactor;
V — volumul total al reactorului;
n — numărul total de citiri;
E — energia de activare a reacţiei.

În calcule s-a folosit pentru energia de activare valoarea de 49,5 kcal/mol, determinată anterior [2]. Valoarea astfel calculată pentru volumul echivalent al reactorului (care, datorită zonei izoterme suficient de mari, nu este mult diferită de volumul total al reactorului) a fost folosită la calcularea timpului de contact real, după formula:

$$\omega_r = \frac{V_R}{\bar{D}} \qquad (2)$$

unde $\bar{D}$ este media debitului la intrarea și la ieșirea din reactor.

Rezultatele prezentate au fost calculate cu ajutorul timpului de contact definit de relația (2).

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale privind distribuția principalelor produse de reacție ale pirolizei omogene a *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă sînt prezentate în figurile 1 și 2.

Principalele produse gazoase ale reacției de piroliză omogenă a *n*-heptanului, atît în prezența, cît și în lipsa vaporilor de apă, sînt: hidrogen, metan, etilenă, propenă și 1-butenă.

Din figurile 1 și 2 se desprinde concluzia că randamentele produselor de reacție sînt comparabile cu cele obținute la piroliza omogenă în absența vaporilor de apă, etilena fiind produsul prezent în cantitatea cea mai mare.

Constantele de viteză ale reacției de piroliză omogenă a *n*-heptanului, prezentate în tabelul 1, au fost calculate cu ajutorul unei ecuații cinetice de ordinul 1.

Din examinarea datelor experimentale cuprinse în tabelul 1 reiese că, în prezența vaporilor de apă, constanta de viteză a reacției de piroliză omogenă a n-C_7H_{16} prezintă aceeași tendință de scădere cu creșterea gradului de conversie, ca și în absența vaporilor de apă. Acest fapt pledează pentru ipoteza că, cel puțin în reactor de cuarț, caracterul autoinhibat al reacției se menține atît în absența, cît și în prezența vaporilor de apă.

În tabelul 1 se constată că factorul de expansiune, E, calculat după formula (3), se modifică mult mai puțin cu timpul de contact decît cu temperatura:

$$E = \frac{(\text{mol } n\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{mol } \text{H}_2\text{O}) \text{ inițial}}{(\text{mol } n\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{mol } \text{H}_2\text{O}) \text{ final} + \text{mol produse}} \quad (3)$$

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI DE PIROLIZĂ OMOGENĂ A n-HEPTANULUI ÎN PREZENȚA VAPORILOR DE APĂ.

ω_{real},	Raport inițial mol n-C_7H_{16} / mol H_2O	Conversie, %	Expansiune,	k, s^{-1}
640°C				
3,90	1,00	18,00	1,17	0,0507
4,95	0,93	23,00	1,11	0,0528
5,90	0,94	23,00	1,13	0,0445
7,80	0,94	30,00	1,14	0,0449
688°C				
3,20	0,93	35,0	1,40	0,1528
3,50	0,95	46,0	1,54	0,1757
4,00	1,03	41,3	1,70	0,1323
5,30	1,00	49,1	1,43	0,1269
742°C				
2,70	0,95	84,0	2,02	0,6592
2,90	1,10	86,0	2,06	0,6688
3,40	1,02	87,4	2,23	0,6093
4,20	1,00	91,3	2,04	0,5814
6,40	0,85	90,8	2,12	0,3728

Energia de activare a pirolizei *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă, determinată dintr-o reprezentare de tip Arrhenius, este de 52,0 kcal/mol, valoare destul de apropiată 49,5 kcal/mol, obținută pentru piroliza în absența vaporilor de apă [4].

Pentru a verifica valabilitatea ipotezei că, în reactor de cuarț, vaporii de apă acționează ca un diluant inert, s-a calculat constanta cinetică b [5]

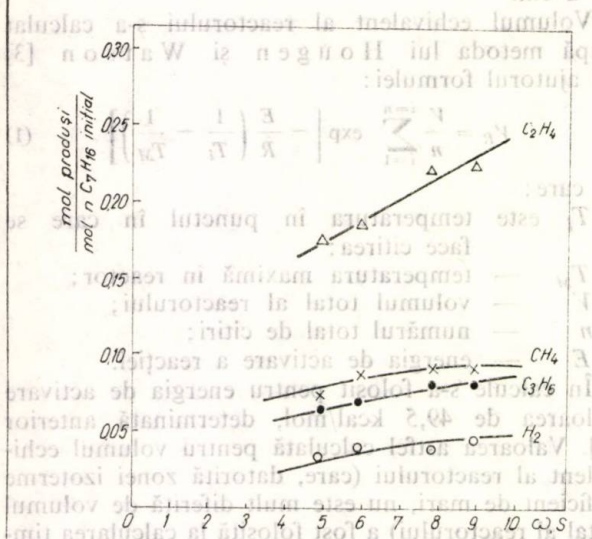


Fig. 1. Distribuția principalelor produse de reacție ale pirolizei *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă, la 640 °C.

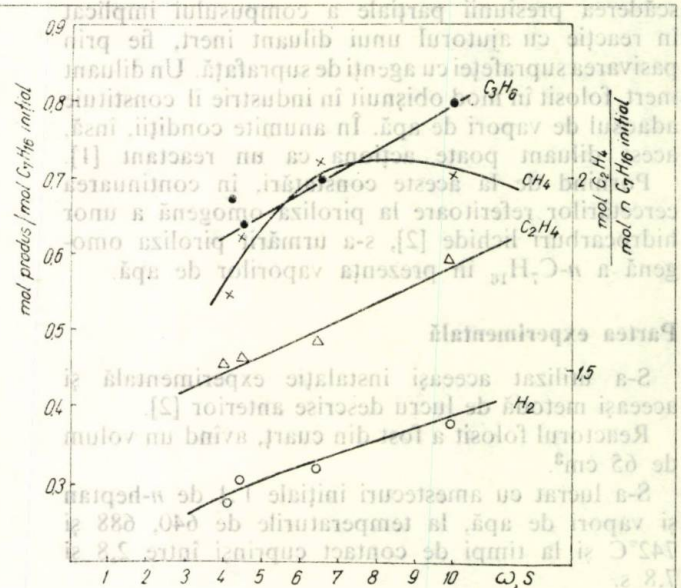


Fig. 2. Distribuția principalelor produse de reacție ale pirolizei *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă. la 742 °C.

introdusă sub forma:

$$k\omega^b = 2{,}303 \log \frac{1}{1-x} = SF \qquad (4)$$

unde:

ω este timpul de contact;
x — conversia;
SF — funcţia de severitate.

Această constantă este independentă de temperatură şi constituie o caracteristică pentru fiecare hidrocarbură în parte.

Pentru piroliza *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă, valoarea constantei cinetice *b* s-a calculat ca fiind panta dreptelor reprezentate în figura 3. Valoarea obţinută a fost de 0,79, în bună concordanţă cu valoarea de 0,80 calculată pentru piroliza omogenă a *n*-heptanului în absenţa vaporilor de apă [4]

Rezultatele obţinute pentru acelaşi sistem în reactoare metalice au arătat o creştere a constantei de viteză cu conversia [6], ceea ce sugerează un efect accelerator al vaporilor de apă.

În acest caz este probabil că suprafaţa metalică a reactorului reacţionează cu vaporii de apă conform ecuaţiei (5):

$$Me_{supr} + H_2O \leftrightarrows (MeO)_{supr} + H_2 \qquad (5)$$

De asemenea, se poate presupune că vaporii de apă pot împiedica formarea produselor cu masă moleculară mare obţinute în reacţiile de polimerizare sau de policondensare, prin interacţiunea lor cu cărbunele obţinut în piroliză:

$$C_{supr} + H_2O \rightarrow CO(\text{sau } CO_2) + H_2 \qquad (6)$$

În concluzie, distribuţia produselor de reacţie, tendinţa de scădere a constantei de viteză cu creşterea conversiei, valorile energiei de activare şi ale constantei cinetice *b* sînt aproximativ aceleaşi pentru piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezenţa şi în absenţa vaporilor de apă, fapt care pledează pentru ipoteza că în reactor de cuarţ vaporii de apă acţionează ca un diluant inert.

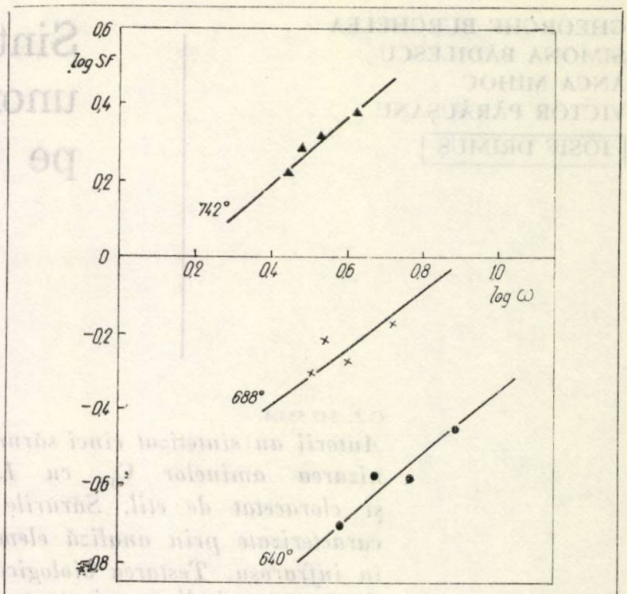


Fig. 3. Determinarea constantei cinetice *b* la diferite temperaturi.

Bibliografie

1. BAJUS, M., VESELY, V., LECLERQ, P. A. şi RIJKS, J. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 18, 1979, p. 30.
2. IOSIF, I., BOZEŞANU, M., IONESCU, N. I. şi POP, GR., Rev. Chim. 31, 1980. p. 231.
3. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., "Chemical Process Principles", Ed. John Willey and Sons, Inc. New York, 1966 p. 884.
4. IOSIF, I., IONESCU, N.I., BOZEŞANU, M. şi POP Gr. Simpozionul „Aktuelle wissenschaftlike Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen", Leipzig, 1979, p. 130.
5. SZEPESY, L., WELTHER, K. şi SZALAI, O., Hung. J. Ind. Chem., 5, 1977, p. 161.
6. VÎNTU, V., IVĂNUŞ, GH. şi POP, GR., Rev. Chim., 29, 1978, p. 1123.

Intrat în redacţie: 13. II. 1981

recenzie

*** **Sistemul internaţional de unităţi.** Ediţia II-a. Traducere din limba franceză după ediţia a patra a lucrării elaborate de Biroul internaţional de măsuri şi greutăţi — Paris. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1982.

Broşura, cuprinzînd documentul-ghid de mare importanţă pentru toate domeniile tehnice, ştiinţifice şi economice, pregătită pentru editare şi prefaţată de Gh. Ispăşoiu şi D. I. Marchidan, doi specialişti consacraţi în materie, concretizează o nouă dovadă de preocupare pentru promovarea şi progresul Sistemului Internaţional de Unităţi (SI) şi generalizarea aplicării unităţilor sistemului în toate domeniile de activitate, în deplină concordanţă cu nevoile specifice economiei ţării şi cu cerinţele promovării progresului tehnic.

Documentul cuprinde o sistematizare a rezoluţiilor şi recomandărilor Conferinţei generale şi ale Comitetului internaţional de măsuri şi greutăţi, prevăzute cu comentarii explicative şi reguli de aplicare conform standardelor internaţionale. De asemenea, sînt înserate deciziile, recomandările şi amendamentele ultimelor reuniuni ale organelor de conducere şi de lucru de resort, care au avut loc după apariţia celei de-a treia ediţii franceze din 1977.

În introducerea conţinutului propriu-zis al cărţii, compartimentat pe patru capitole, se face o prezentare scurtă şi sistematică, utilă pentru familiarizarea cu principiile de bază ale sistemului.

În capitolul al II-lea se dau definiţiile subunităţilor fundamentale, derivate şi suplimentare ale sistemului, şi se fac cunoscute regulile de scriere şi folosire a acestor simboluri.

Capitolul al III-lea prezintă prefixele consacrate ale multiplilor şi submultiplilor zecimali ai unităţilor, iar în capitolul IV sînt descrise unităţile care nu fac parte din sistemul internaţional, care fie că sînt folosite împreună cu SI, fie că, deocamdată, sînt folosite temporar.

În anexele lucrării sînt prezentate într-un mod sistematizat şi în ordine cronologică unele acte normative rezultate din reuniunile de lucru ale organelor de conducere a organizaţiei.

Lucrarea, adresîndu-se unui cerc foarte larg de cititori avînd un caracter enciclopedic, este util să fie consultată la redactări de lucrări ştiinţifice şi tehnice, publicaţii şi documentaţii tehnice pentru exprimarea corectă, consacrată, în unităţi de măsură legale, a valorilor mărimilor fizice. Ea nu poate lipsi din biblioteca nici unui specialist.

Dx

GHEORGHE BURGHELEA
SIMONA BĂDILESCU
ANCA MIHOC
VICTOR PĂRĂUȘANU
IOSIF DRIMUȘ

Sinteza și caracterizarea unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{18}

C.Z. 547.553.4

Autorii au sintetizat cinci săruri cuaternare de amoniu prin cuaternizarea aminelor C_{18} cu 1,2-dicloretan, 2,3-dibrompropionitril și cloracetat de etil. Sărurile cuaternare de amoniu C_{18} au fost caracterizate prin analiză elementară și spectroscopie de absorbție în infraroșu. Testarea biologică a compușilor pe bacterii sulfat-reducătoare a indicat o importantă acțiune inhibitoare.

Five quaternary ammonium salts were prepared by the quaternization of the C_{18} amines with 1,2-dichloroethane, 2,3-dibrompropionitrile and the ethyl ester of the monochloroacetic acid. The elementary analysis and the infrared spectra of the C_{18} quaternary ammonium salts have been performed. The biological test of the compounds indicated an important inhibiting action which may be useful in the control of sulphate-reducing bacteria.

Авторы получили пять четвертичных солей аммония кватернизацией аминов C_{18} 1,2-дихлорэтаном, 2,3-дибром-пропионитрилом и этилхлорацетатом. Соли были охарактеризованы элементарным анализом и ИК абсорбционной спектроскопией. Биологическое испытание на сульфат-восстанавливающих бактериях показало значительное ингибирующее действие.

Sărurile cuaternare de amoniu au aplicații largi în protecția anticorosivă a suprafeței metalelor, ca inhibitori ai coroziunii biologice, în industria coloranților și substanțelor peliculogene, ca agenți substantivi, aditivi și dispersanți, în industria textilă, ca antistatizanți, precum și în alte domenii, în care se folosesc ca dezinfectanți, stabilizatori, coagulanți, agenți de flotație, dezemulsionanți etc.

În funcție de agenții de cuaternizare folosiți, literatura de specialitate indică numeroase procedee de obținere a sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de amine $C_{12}-C_{18}$. Aminele terțiare pot fi cuaternizate cu compuși halogenați reactivi, și anume clorură de metil [1—3], clorură de benzil [4], sau cu alți agenți de cuaternizare [5], ca dimetilsulfat, dicloretan, diclorpropanol, dicloretanol, cloracetat de etil.

Lucrarea se înscrie pe linia preocupărilor majore de valorificare a resurselor de materii prime din țară. În acest sens s-a trecut la sinteza unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{18}.

Partea experimentală

Aminele terțiare, necesare sintezei sărurilor cuaternare de amoniu, au fost obținute prin succesiunea de transformări: acizi grași naturali → alchilonitrili → alchil- și dialchilamine → alchil- și dialchilamine cianoetilate. În cazul grăsimilor tehnice, lanțul alchil conține [6] 65—70% C_{18} (restul fiind $C_{14}-C_{16}$). Din cauza acestei eterogenități a materiei prime și a predominanței unei fracțiuni, s-a adoptat terminologia de „fracțiune C_{18}", pentru lanțul alchil cu 18 atomi de carbon al aminelor — respectiv al sărurilor cuaternare de amoniu — sintetizate din acizi grași proveniți din grăsimi tehnice.

Nitrilii grași, fracțiune C_{18}, au fost sintetizați într-o instalație-pilot din cadrul laboratorului de tehnologie chimică organică din Institutul politehnic — București, după tehnologii proprii acestui laborator. Prin reducerea catalitică a nitrililor, în prezență de Ni-Raney, s-au obținut amine primare și secundare, care au fost separate prin distilare în vid. Aminele au fost supuse cianoetilării, folosindu-se acrilonitril de 99,6%.

Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu decurge prin cuaternizarea aminelor terțiare cu 1,2-dicloretan, 2,3-dibrompropionitril și cloracetat de etil. 2,3-Dibrompropionitrilul sintetizat în laborator, din acrilonitril și brom, se prezintă sub formă de lichid galben-deschis, cu $d_4^{20} = 2{,}160$ g/cm³ și $n_D^{20} = 1{,}5617$. Cloracetatul de etil sintetizat în laborator, din acid monocloracetic de puritate 97,2% și alcool etilic, se prezintă sub formă de lichid incolor cu $d_4^{20} = 1{,}146$ g/cm³ și $n_D^{20} = 1{,}4230$.

Dr. ing. GHEORGHE BURGHELEA, dr. chim. SIMONA BĂDILESCU, Combinatul petrochimic — Pitești
Chim. ANCA MIHOC, Institutul de științe biologice — București.
Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, Academia de Studii Economice — București.

Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu s-a efectuat în balon cu fund rotund, de 250 ml, prevăzut cu pîlnie de picurare, termometru, refrigerent ascendent şi agitator mecanic echipat cu dispozitiv de etanşare. Balonul este imersat într-o baie de ulei, încălzită electric, cu termoreglare.

Pentru fiecare sinteză s-a respectat un raport molar amină: agent de cuaternizare de 1:1,2 (cu excepţia cuaternizării cu 1,2 dicloretan, în care acesta a jucat rol şi de solvent şi unde s-a utilizat raportul molar amină : agent de cuaternizare de 1:5). La cuaternizarea aminelor cu 1,2-dibrompropionitril s-a folosit ca solvent alcoolul izopropilic (în raport molar amină : solvent de 1:10), iar în cazul cuaternizării aminelor cu cloracetat de etil s-a folosit ca solvent acetatul de etil (în raport molar amină: solvent de 1:10). Reactanţii, în mediu de solvent, se încălzesc sub agitare, la temperatura de 80—90°C, timp de 12—16 ore. Produsele obţinute prin sinteză sînt supuse distilării la presiune redusă, în vederea separării excesului de solvent şi a reactanţilor nereacţionaţi. Produsul rezultat în blazul de distilare, de pe urma fiecărei sinteze, se spală de mai multe ori cu tetraclorură de carbon şi eter de petrol. Se filtrează la presiune redusă. Produsul astfel spălat este dizolvat într-o mică cantitate de acetonă anhidră şi menţinut la temperatura camerei, pentru cristalizare. După filtrare la vid, produsele sînt recristalizate din amestec metanol: acetonă 1:1. După recristalizare şi separarea cristalelor, prin filtrare la presiune redusă, sarea cuaternară de amoniu se usucă într-o etuvă de vid. S-au obţinut randamente de 36—55%.

Produsele solide obţinute prezintă culori diferite, de la alb-galben, pînă la galben-roşcat. Solvenţii rezultaţi în diferite faze ale procesului se recuperează prin distilare şi se folosesc la noi sinteze.

În scopul cunoaşterii proprietăţilor fizice şi chimice ale sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate, s-au efectuat [7]: analiza elementară cantitativă (prin combustie la aparatul „Colleman"), determinarea azotului după metoda Kjeldahl, determinarea conţinutului procentual de sare cuaternară de amoniu (titrare cu acid percloric). Temperaturile de topire au fost determinate cu aparatul „Boetius — HMK" — Dresden.

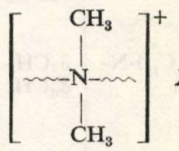
Spectrele în IR au fost efectuate sub formă de film lichid, între ferestre de NaCl, cu un spectrometru Specord 75 IR.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 se dau rezultatele analizelor sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate, temperaturile de topire şi randamentele. Din tabel rezultă că toate sărurile de amoniu sintetizate sînt solide şi au temperaturi diferenţiate în funcţie de numărul de catene C_{18} din structura sării cuaternare de amoniu. Sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă C_{18} prezintă temperaturi de topire de 170—180°C, în timp ce sărurile cuaternare cu două catene C_{18} prezintă temperaturi de topire în domeniul 80—90°C.

Analiza spectrală în infraroşu a sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate evidenţiază structura lor moleculară.

În tabelul 2 sînt redate caracteristicile spectrale în IR ale acestor săruri. Conform clasificărilor (din punct de vedere structural) date de Hummel [8], sărurile cuaternare de amoniu pot fi reprezentate prin următoarea diagramă structurală:



$X = Cl, Br.$

Din studiul spectrelor în IR privind structura sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate rezultă următoarele:

1. În toţi aceşti compuşi apar benzile caracteristice lanţului alifatic legat direct de azot. Spectrele pun în evidenţă prezenţa unui lanţ alifatic saturat, avînd benzile indicate în tabelul 2.

2. Prezenţa unei singure benzi în zona 700—720 cm^{-1} indică şi caracterul amorf al compuşilor.

3. Benzile din zona 900—1000 cm^{-1} nu au o atribuire sigură. Hummel [8] presupune că ele s-ar datora unei cuplări a vibraţiei de întindere carbon—azot cu alte vibraţii. Faptul că aceste benzi nu apar dedublate indică, de asemenea, şi caracterul amorf al acestor compuşi.

4. Toţi compuşii reţin molecule de apă sau / şi solvent de recristalizare, proprietate caracteristică sărurilor cuaternare de amoniu în general [8].

Tabelul 1

SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU C_{18}

Nr. crt.	Denumirea sării cuaternare de amoniu	Temperatura de topire, °C	Sare cuaternară de amoniu, %	Analiza elementară (teoretic)/experimental			η, %
				N total, %	C, %	H, %	
1	Bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil)-amoniu	183	94,2	(9,7) 9,5	(54,5) 53,8	(8,2) 9,0	52
2	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu	168	97,2	(8,6) 8,2	(67,2) 66,4	(10,4) 10,9	50
3	Bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-(1-brom-1-cianetil)amoniu	91	94,1	(5,4) 5,3	(63,7) 63,4	(10,3) 10,5	55
4	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-cloretilamoniu	83	87,0	(4,2) 3,5	(72,8) 72,2	(12,2) 12,8	36
5	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-)-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu	91	84,6	(4,1) 3,8	(73,9) 73,0	(12,7) 13,1	46

Tabelul 2

PARTICULARITĂŢI ALE SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ÎN IR ALE SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU C_{18}

Nr. crt.	Denumirea sării cuaternare de amoniu	Benzi de absorbţie caracteristice lanţului hidrocarbonat, cm^{-1}	Absorbţii determinate de molecule de apă şi/sau solvent, reţinute de compus, cm^{-1}	Absorbţii determinate de starea cristalină a compusului, cm^{-1}	Absorbţii în zona 900—1000 cm^{-1}	Observaţii
1	Bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-cianetil-N-(1-brom-1-cianetil) amoniu	$\delta_s CH_3$ 1450 $\delta_a CH_3$ 1370 ν CH_3 2800—3000 ν C=C 1620 nesat. δC-H 855	Solvent: 1800	720**	ν C—N* 920 1000 1050	Absorbţii: 2420 cm^{-1} 2320 cm^{-1}
2	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu	$\delta_s CH_3$ 1470 $\delta_a CH_3$ 1370	H_2O : 1640 ν C=O : 1750	720**	ν C—N* 935 1030	Absorbţii: 2720 cm^{-1} 2450 cm^{-1} ν N—H 3340 cm^{-1}
3	Bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-(1-brom-1-cianetil)-amoniu	$\delta_s CH_3$ 1440 $\delta_a CH_3$ 1350	H_2O : 1[illegible]0	720**	ν C—N* 950 1050	Absorbţii: 2370 cm^{-1} 2600 cm^{-1} ν N—H 3200 cm^{-1} 3300 cm^{-1}
4	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-cloretilamoniu	$\delta_s CH_3$ 1440 $\delta_a CH_3$ 1350	H_2O : 1620 3300	710**	ν C—N* 950 1020	Benzi slabe: 2200—2600 cm^{-1} ν N—H 3200 cm^{-1} 3300 cm^{-1}
5	Clorură de N,N-dialchil(fr. C_{18})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu	$\delta_s CH_3$ 1460 $\delta_a CH_3$ 1370	H_2O : 1620 ν C=O : 1745	720**	ν C—N* 935 1030	Benzi slabe: 2720 cm^{-1} 2450 cm^{-1} ν N—H 3300 cm^{-1}

* Cuplat cu alte vibraţii; **compus amorf.

5. Spectrele în IR indică prezenţa certă şi a unor săruri ale aminelor secundare şi terţiare corespunzătoare (absorbţie intensă în zonele 2300—2600 şi 3100—3300 cm^{-1}).

Testarea activităţii bacteriene s-a efectuat pe bacterii sulfat-reducătoare (genul *Desulfovibrio)*, principalul grup de bacterii care produc coroziune [9] şi care au fost obţinute din sistemele de injecţie folosite în industria extractivă de ţiţei. Pentru cultivarea bacteriilor sulfat-reducătoare s-a folosit mediul de cultură lichid POSTGATE „B" [10]. După incubare la 28°C, timp de cîteva zile, s-a obţinut o suspensie de $4{,}64 \times 10^6$ bacterii sulfat-reducătoare/ml (inoculul).

Metodica de testare a puterii bactericide a fost următoarea:

S-au dizolvat cantităţi calculate din fiecare din cele cinci săruri cuaternare de amoniu sintetizate (tabelul 1) în amestecuri de 1:1 alcool izopropilic şi polietilenglicol. Cote-părţi, în volume, din soluţiile de săruri cuaternare de amoniu astfel preparate s-au introdus în eprubete sterilizate, peste 2 ml inocul, astfel încît să se realizeze concentraţia de sare cuaternară de amoniu în inocul de 0,75; 0,50 şi 0,25 mg/ml. Concomitent, în scopul comparării efectului bactericid al substanţelor studiate, s-au experimentat un martor din inocul şi mediul de cultură şi un alt martor din inocul, mediul de cultură, alcool izopropilic şi polietilenglicol.

Toate eprubetele-martor şi cele cu săruri cuaternare de amoniu s-au menţinut la 28°C, timp de 2, 6 şi 24 ore, în vederea urmăririi efectului produs de acţiunea sărurilor cuaternare de amoniu. După trecerea timpului de contact fixat, eprubetele s-au umplut complet cu mediul de cultură lichid POSTGATE „B", şi au fost etanşate cu dopuri de cauciuc, astfel încît să se realizeze condiţii stricte de anaerobioză. Eprubetele astfel condiţionate au fost supuse incubării în termostat la 28°C. S-au efectuat exa-

Tabelul 3

SPECTRUL BACTERICID AL SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU C_{18}

Nr. crt.	Sarea cuaternară de amoniu	mg/ml	Termostatare la 28°C, timp de 72 ore, după un contact cu inoculul de:		
			2 ore	6 ore	24 ore.
1	Bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil)-amoniu	0,75	+	—	—
		0,50	+	∓	—
		0,25	+	+	∓
2	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu	0,75	∓	—	—
		0,50	+	∓	—
		0,25	+	+	∓
3	Bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-(1-brom-1-cianetil)-amoniu	0,75	+	—	—
		0,50	+	∓	∓
		0,25	+	+	∓
4	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-cloretilamoniu	0,75	+	∓	—
		0,50	+	+	∓
		0,25	+	+	∓
5	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-N-acetoxietilamoniu	0,75	+	∓	—
		0,50	+	+	∓
		0,25	+	+	∓

— nedezvoltare; ± dezvoltare slabă; + dezvoltare apropiată de dezvoltarea martorului.

minări după 72 ore de incubare. Eficiența sărurilor cuaternare de amoniu s-a determinat atît macroscopic, prin compararea gradului de înnegrire a mediului de cultură, datorită sulfurii de fier formate, cît și microscopic, prin stabilirea numărului de bacterii pe mililitru, în comparație cu probele-martor.

După un contact cu inoculul de 2. 6 și 24 ore, s-a făcut interpretarea rezultatelor care sînt prezentate în tabelul 3.

Din testările efectuate s-a constatat că toate sărurile cuaternare de amoniu C_{18} sintetizate sînt active începînd cu concentrația de 0,25 mg/ml, după un contact cu inoculul de 24 de ore.

Concluzii

— S-a sintetizat și s-a caracterizat un număr de cinci săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{18}, prin cuaternizarea aminelor cu 1,2-dicloretan, 2,3-dibrom-propionitril și cloracetat de etil.

— S-au evidențiat prin spectroscopie de absorbție în infraroșu anumite particularități structurale ale sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate.

— Sărurile cuaternare de amoniu sintetizate pot fi utilizate ca inhibitori ai coroziunii biologice, fiind active față de bacteriile sulfat-reducătoare.

Bibliografie

1. SOMMER, H. Z. și JACKSON, L.L., J. Org. Chem., 35, 1970, p. 1158.
2. SOMMER, H. Z., LIPP, H. I. și JAKSON, L. L., J. Org. Chem. 36, 1971, p. 824.
3. ETIENNE, A., LE BEREE, A. și DELACROIX, A., Comptes rendues de L'Academie de Science, Ser. C., 275, nr. 3, 1972, p. 693.
4. ALIMOV, A.A., MAHMUDOV, T. M. și AHMEDOV, K. S., Uzb. Him. Zhur. 14, nr. 2, 1970, p. 50.
5. JUNGERMANN, E., Cationic Surfactants, Marcel Dekker, New-York, 1970, p. 23—48, 445—470.
6. NENIȚESCU, C. D., Chimie organică, 1, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 805.
7. ALBERT, F., BĂRBULESCU, N., HOLSZKY, C. și GREFF, C., Analiza chimică organică, ediția a II-a, Ed. tehnică, București, 1970, p. 38, 77, 354.
8. HUMMEL, D., Identification and Analysis of Surface — Active Agents, Interscience, New-York, 1960.
9. CONSTANTINESCU, S., IONESCU, A. și PREDA GH., Coroziunea microbiologică și combaterea ei, Ed. tehnică, București, 1972, p. 18.
10. POSTGATE, I. R., Laboratory Practice, 15, 1966, p. 1240.

Intrat în redacție: 23. III. 1981

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Selen. Ergänzungsbände A 1, A 2, A 3 (**1980—1981**); Selenium Supplement Volume B 1. Compounds. (1981). **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Seleniu. Volume complimentare A 1, A 2, A 3** (1980—1981); **Seleniu, Volum suplimentar B 1. Compuși** (1981). Springer Verlag, Berlin.

Seleniul a fost descris în tratatul Gmelin în patru fascicule publicate înainte de anul 1953, și anume: A 1 — istoric, ocurențe, elementul seleniu (1942); A 2 și A 3 — proprietățile electrice (apărute în 1950 și 1953) și Seleniu B — Compuși (1949). Timp de aproape 30 de ani nu au mai apărut fascicule despre seleniu și în această perioadă s-a acumulat un mare volum de date teoretice și experimentale despre acest element și combinațiile sale, material care trebuia inclus în volume suplimentare ale tratatului. Aceste patru volume au apărut într-un interval de timp scurt și conțin în mare măsură cunoștințele acumulate despre seleniu și combinațiile sale.

Fascicula A 1 tratează despre tehnologia seleniului, obținerea sa în stare elementară, îmbogățirea și separarea izotopilor acestuia. O parte din volum, anume cea care tratează producerea seleniului pe scară industrială, este scrisă în limba engleză. Volumul începe cu o prezentare a formelor alotropice ale seleniului, expusă pe scurt, după care este descrisă obținerea industrială a seleniului, fiind discutate materiile prime, metodele chimice de izolare, purificare, recuperare din deșeuri și metodele de control al calității. Sînt prezentate schemele tehnologice utilizate în diferite procese. Într-un capitol aparte se enumeră utilizările acestui element, dintre care se amintesc cele legate de celulele fotoelectrice, sticle semiconductoare, xerografie, fotochimie, aditivi pentru metale și aliaje, laseri, senzori electronici, dispozitive acustice și ultrasonice, aplicații electrochimice și catalizatori. Lista este destul de impresionantă și ilustrează chiar numai prin simpla enumerare importanța deosebită pe care o are acest element în tehnica modernă. Volumul se încheie cu prezentarea metodelor de preparare, separare și detecție a izotopilor de seleniu În fascicula A 2 se continuă prezentarea nuclidelor seleniului, dezintegrarea lor radioactivă, proprietățile atomului de seleniu, spectrele, după care sînt discutate formele moleculare și ionice ale seleniului. Sînt tratate în detaliu molecula Se_2, cationii și anionii care derivă de la aceasta. În condiții normale, seleniul apare în mai multe forme alotropice, dintre care cele mai importante sînt forma ciclică Se_8 (asemănătoare sulfului) și forma polimeră. Numeroase studii s-au făcut asupra vaporilor de seleniu: care conțin molecule Se_n, cu $n = 2-8$. În stare solidă, seleniul a fost studiat extrem de intens și au fost stabilite proprietățile formelor variate de seleniu ce pot fi obținute în diferite condiții. În fascicula A 3 sînt tratate proprietățile mecanice, termice, magnetice, electrice optice, chimice și electrochimice ale seleniului elementar. Volumul sintetizează cele mai recente date despre proprietățile seleniului, descriind în detaliu și chimia seleniului elementar, reacțiile sale cu numeroase elemente, compuși organici și anorganici. Deosebit de interesante și utile sînt capitolele în care se tratează comportarea electrochimică a seleniului, comportarea sa ca anod și catod, polarografia seleniului cu numeroase procese de oxidoreducere, electrodepunerea seleniului, precum și comportarea fotochimică. Un interesant capitol final prezintă ionii seleniului Se_n^{x-} și Se_n^{x+} ($n = 2, 4, 8, 10, 12, 16$ și $x = 2$ sau 4 în cationi). Volumul este scris în limba germană, dar are o tablă de materii și introduceri la fiecare capitol în limba engleză.

Fascicula B 1, scrisă integral în limba engleză, cuprinde date despre combinațiile seleniului cu hidrogenul, oxigenul și azotul. Hidrogenul seleniat, un compus reactiv și foarte toxic (ca mulți alți compuși ai seleniului), a fost mult studiat, astfel că față de volumul B (1949) s-au adăugat numeroase informații noi. Se cunosc mai mulți oxizi ai seleniului, și anume SeO, SeO_2, SeO_3 și Se_2O_5, de la care derivă mai mulți acizi. Toți acești compuși sînt foarte reactivi față de apă, sînt toxici și trebuie mînuiți în condiții speciale. Dioxidul de seleniu, mult utilizat în chimia organică, în reacții de oxidare, este un compus polimer (spre deosebire de analogul său cu sulf SO_2). Poate că puțină lume știe că trioxidul de seleniu este un tetramer ciclic $(SeO_3)_4$. Numeroși acizi ai seleniului, printre care acizii selenios și selenic sînt cei mai importanți, au fost preparați și studiați destul de amănunțit. Dintre compușii seleniului cu azot se remarcă nitrura Se_4N_4, un compus ciclic cu structură interesantă, dar nestabil, care detonează ușor. Se mai cunosc selenați de nitrosil și de nitril, amide ale acizilor selenios și selenic, aninii ai acizilor imidoselenici, precum și anioni ciclici $(O_2SeN)_3^{3-}$ și $(O_2SeN)_4^{4-}$. Din cauza instabilității legăturii Se—N, seleniul nu realizează totuși marea diversitate de compuși cu azot întîlnită în chimia sulfului.

În ansamblu, aceste patru volume constituie o valoroasă sursă de documentare despre seleniu și compușii săi, scrisă de un colectiv de specialiști cu autoritate, oferind cercetătorului sau practicianului interesat o bogată sursă de informare.

I. HAIDUC

DOREL RADU

Calcularea distanțelor interatomice în sticle

C.Z. 666.1

Pe baza unor considerente de ordin geometric și energetic, în acest articol se calculează valorile limită precum și valorile medii ale unor mărimi ce caracterizează structura unor sticle simple. Valorile teoretice astfel calculate sînt comparate cu date experimentale. Plecînd de la considerentul că structura electronică a elementelor este, în ultimă analiză răspunzătoare de formarea structurilor caracteristice stării vitroase se calculează valorile distanțelor interatomice independente cu gradul de hibridizare și locul în tabelul periodic al elementelor susceptibile de a forma sticle.

In simple glass forming an essential role is played by the network forming elements which determine the type of structural unity and the elements in bridges which impose the linking way of the latter ones. Starting from the fact that electronic structure of the elements is, ultimately, responsible for the formation of the structure characteristic to the vitreous state, the values of the interatomic distances are correlated with the hybridization degree and the place in the periodic table of the elements susceptible of forming glass.

В процессах стеклообразования существенную роль играют сшивающие элементы, которые определяют тип структурной единицы и элементы в мостичных связях, которые определяют способ соединения последних. На основании того, что электронная структура элементов является, в последнем счете, ответственной за образование структур, характерных для стеклообразного состояния были скоррелированы величины независимых межатомных растояний со степенью гибридизации и местом в переодической таблице элементов, способных образовать стекла.

În cazul unghiurilor și al distanțelor interatomice caracteristice structurii vitroase, valorile determinate experimental au semnificația unor valori medii, metodele de analiză fizică ce conduc la obținerea acestor informații fiind raportate la un element de volum sau de suprafață din eșantionul cercetat [1, 2]. Distribuția statistică a distanțelor interatomice în cadrul structurii vitroase este cauzată de existența unei varietăți de tipuri de interacțiuni, pe de o parte, precum și de caracterul mai dezordonat al structurii în raport cu aceea cristalină, pe de altă parte.

Caracterul mai mult sau mai puțin ionic al legăturilor covalente din sticlă face problema calculării teoretice a distanțelor interatomice deosebit de dificilă.

În acest sens, calculul distanțelor interatomice d_{AB} se face în prezent cu relația [3]:

$$d_{AB} = r_A + r_B - \delta\,|x_A - x_B| \qquad (1)$$

în care apar razele covalente (r_A, r_B) și electronegativitățile (x_A, x_B) ale elementelor (A, B) angrenate în legătura chimică, precum și un factor de corecție δ, care ține cont de ordinul legăturii chimice.

Din modul de definire a distanței interatomice se observă trei elemente importante:

— legătura are parțial caracter ionic, fapt reflectat de luarea în calcul a electronegativităților elementelor;

— legătura este considerată în mod esențial covalentă, drept pentru care s-au luat în considerare razele covalente ale elementelor;

— ordinul legăturii poate fi diferit de unu, fiind necesară o corelație în acest sens.

În legătură cu această relație de calcul, trebuie precizat că ea a condus la valori în bună concordanță cu valorile experimentale, dar în cazul structurilor vitroase aplicarea ei este mai dificilă dacă nu se poate aprecia pe alte căi ordinul legăturii. De asemenea, luarea în calcul a caracterului ionic al legăturii sub forma arătată poate fi discutată. Poate fi folosită cu succes la determinarea ordinului legăturii, atunci cînd se cunoaște valoarea experimentală a lui d_{AB} [4].

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul politehnic-București, Facultatea de tehnologie chimică.

Determinarea distanţelor interatomice pe baza structurii electronice a elementelor

O modalitate modernă de a determina distanţele interatomice este aceea bazată pe teoria hibridizării. Funcţiile de undă ale orbitalilor atomilor *A* şi *B* care participă la legătura chimică şi care se caracterizează prin hibridizările sp^y şi sp^x se pot scrie astfel:

$$\Psi_A = \frac{S + \sqrt{y} \cdot P}{\sqrt{1+y}} \tag{2}$$

$$\Psi_B = \frac{S + \sqrt{x} \cdot P}{\sqrt{1+x}} \tag{3}$$

Plecînd de la aceste relaţii pentru razele efective cu care cele două elemente participă la formarea legăturii chimice, se poate scrie [5]:

$$r_A = \frac{r_A^S}{1+y} + \frac{y r_A^P}{1+y} \tag{4}$$

$$r_B = \frac{r_B^S}{1+x} + \frac{x r_B^P}{1+x} \tag{5}$$

în care raza efectivă r_i a elementului ξ s-a scris în funcţie de razele ce caracterizează orbitalii *s* şi *p*, r_s^i şi, respectiv, r_i^p. În acest fel, rezultă pentru distanţa interatomică următoarea expresie de calcul:

$$d_{AB} = r_A + r_B \tag{6}$$

În această relaţie nu se mai evidenţiază caracterul ionic al legăturii, nici ordinul ei, calculul distanţei interatomice realizîndu-se în funcţie de razele orbitalilor atomici participanţi efectiv la legătura chimică şi de tipul lor de hibridizare.

În relaţiile (4) şi (5) r_i^p reprezintă, în fond, raza covalentă, iar r_i^s, raza ionului corespunzător fără electroni de tip *p* în stratul de valenţă. Parametrii de hibridizare se pot determina pe calea teoretică [6] sau, cînd acest lucru este dificil sau, uneori, imposibil, din unele determinări experimentale, care pun în dependenţă cantitativă anumite mărimi fizico-chimice cu aceşti parametri (deplasarea chimică [5], unghiuri).

Această relaţie pune în evidenţă încă un fapt interesant, şi anume că elementele pot participa la formarea de legături chimice cu alte elemente cu raze efective diferite. Acest fapt este datorat valorilor diferite pe care le pot lua parametrii de hibridizare *x* şi *y*, în diversele legături chimice ce se formează.

În cazul în care la formarea legăturii participă şi alţi orbitali (de exemplu orbitali *d*), se va lua în discuţie o hibridizare de tipul $sp^y d^z$.

Folosirea acestei modalităţi pentru calculul distanţelor interatomice permite compararea datelor calculate cu cele obţinute, cînd se iau în consideraţie doar razele ionice sau covalente ale elementelor componente, din această comparare putîndu-se obţine informaţii în plus.

Trebuie remarcat faptul că metoda este aplicabilă atît în cazul hibridizării simetrice, cît şi în cazul aceleia nesimetrice. Pe această cale se pot obţine date privind variaţia distanţelor atomice la apariţia unor legături nepuntate în cadrul poliedrelor de coordinare, precum şi influenţa acestora asupra legăturilor puntate rămase.

Pentru determinarea distanţelor interatomice trebuie calculaţi mai întîi parametrii de hibridizare. În tabelul 1 se stabilesc aceste valori pentru o serie de sticle oxidice în funcţie de valoarea unghiurilor (considerate cunoscute) ce caracterizează structurile respective.

Valorile *x* şi *y* s-au determinat (în tabelul 1) cu relaţia [6]:

$$\cos u = -\frac{1}{x} \tag{7}$$

Aflarea distanţelor interatomice presupune în continuare cunoaşterea razelor orbitalilor *s* pentru atomii angrenaţi în legătură. Pentru oxigen, aceasta se determină din relaţia de calcul al distanţei interatomice pentru sticla de P_2O_5, în care se cunosc toate mărimile. Considerînd pentru raza orbitalului *s* a fosforului valoarea de 0,73 Å [5] şi — conform datelor din literatură — pentru distanţa interatomică valoarea de 1,60 Å, rezultă pentru raza orbitalului *s* a atomului de oxigen valoarea de 0,41 Å. Dintre cationi se cunosc razele orbitalilor *s* pentru Ge (0,93 Å) şi pentru Sb (0,90 Å). Ţinînd cont că în aceeaşi perioadă raportul dintre razele covalente şi razele orbitalilor *s* sînt aproximativ aceleaşi [7], se pot determina şi celelalte valori. Centralizarea datelor este prezentată în tabelul 2.

Concordanţele înregistrate sînt bune dacă se ţine cont că în cazul unor sticle s-au luat în calcul valori medii, iar în cazul altora (As_2O_3), valorile observate ale unghiurilor sînt destul de aproximative.

Tabelul 1

PARAMETRII DE HIBRIDIZARE CARACTERISTICI FORMATORULUI DE REŢEA (y) ŞI OXIGENULUI (x) DIN O SERIE DE STICLE OXIDICE.

Nr. crt.	Sticla F_aO_b	Unghiul $O_p—F—O_p$	Unghiul F—O—F	y	x
1	SiO_2	109,5	144°	3,0	1,24
2	GeO_2	109,5°	137,5°	3,0	1,36
3	P_2O_5	101,5°	127,5°	5,0	1,64
		100°	130°	5,76	1,56
4	As_2O_3	100°	126°	5,76	1,70
5	Sb_2O_3	90°	122°	∞	1,89
6	SeO_2	98°	125°	7,18	1,74
7	B_2O_3	90°	130°	∞	1,56

Tabelul 2

CALCULUL DISTANȚELOR INTERATOMICE r_{F-O} ÎN STICLE OXIDICE F_aO_b

Nr. crt.	Sticla F_aO_b	$r_F^{(s)}$	$r_F^{(p)}$	$r_O^{(s)}$	$r_O^{(p)}$	r_F	r_O	r_{F-O} calc. [Å]	r_{F-O} obs. [Å]	Observații
1	SiO_2	0,73	1,17	0,42	0,66	1,06	0,55	1,61	1,61	—
2	GeO_2	0,83	1,22	0,42	0,66	1,14	0,56	1,70	1,70	—
3	As_2O_3	0,93	1,22	0,42	0,66	1,14	0,57	1,71	1,80	În [7] valorile pentru unghiuri sînt destul de aproximative $(\widehat{As-O-As} = 126 \pm 3)$
4	Sb_2O_3	0,9	1,45	0,42	0,66	1,45	0,58	2,03	2,00	Calculul s-a făcut pentru unghiuri medii [7].
5	SeO_2	0,73	1,16	0,42	0,66	1,16	0,62	1,78	1,78	—
6	B_2O_3	—	0,82	0,42	0,66	0,82	0,56	1,38	1,38	S-a considerat în calcul $\widehat{O-B-O}$ de 90°, $r_B^{(s)}$ fiind necunoscut

Efectul ionilor modificatori asupra distanțelor interatomice

Efectul ionilor alcalini asupra structurii vitroase se poate urmări cantitativ în cazul poliedrului de coordinare al formatorului de rețea. Se cunoaște din punct de vedere calitativ modul în care influențează ionii alcalini caracteristicile geometrice ale poliedrului de coordinare [4]. În tabelul 3 sînt prezentate datele preliminare, precum și valorile calculate și observate experimental pentru distanțele interatomice dintre siliciu și oxigenii puntați, respectiv nepuntați, din trei tipuri de compuși silicatici. Călculele s-au făcut plecînd de la valorile unghiurilor date în literatură [4].

Pentru a putea calcula raza cu care participă oxigenul la legătura chimică cu anionul în cadrul legăturilor nepuntate, s-a considerat că ionul de sodiu se plasează cu centrul pe axa de simetrie a legăturii Si—O_{np}. În acest caz, pentru oxigen se poate accepta o hibridizare *sp*. Se pare că în cazul metasilicatului de sodiu această poziție relativă a cationului nu concordă întocmai cu realitatea. De remarcat că folosind această metodă se pot determina și dimensiunile unor legături din cadrul poliedrelor de coordinare care au caracter de dublă legătură, cum este cazul sticlei de SeO_2 sau P_2O_5.

Exprimarea distanțelor interatomice în funcție de parametrii de hibridizare ai orbitalilor participanți la legătura chimică face posibilă scrierea unei relații de dependență între această distanță interatomică și unghiurile dintre orbitalii hibridizați participanți. Din definirea cosinusului unghiului format de două direcții se poate scrie în conformitate cu relația (7):

$$d_{AB} = \frac{r_A^S}{1-\cos u_1} - \frac{\cos u_1 r_A^P}{1-\cos u_1} + \frac{r_B^S}{1-\cos u_2} - \frac{\cos u_2 r_B^P}{1-\cos u_2} \quad (8)$$

în care U_1 și U_2 sînt unghiurile caracteristice între orbitalii din poliedrele de coordinație ai lui *A* și, respectiv, *B*.

Relația poate fi folosită pentru obținerea de informații asupra unghiurilor dintre orbitali, după ce s-a determinat distanța interatomică, sau pentru determinarea acesteia atunci cînd nu se pot determina parametrii de hibridizare, dar sînt cunoscute U_1 și U_2.

Determinarea ordinului legăturii

Cunoașterea caracterului de dublă legătură poate conduce la concluzii interesante privind interacțiunile secundare (de exemplu de tip donor-acceptor, caracteristice stării vitroase). Stabilirea lui se poate face pe bază de calcule cuantice într-un număr restrîns de cazuri [6].

Pentru a determina caracterul de legătură π, i_π, se poate utiliza relația (1). Razele covalente pentru oxigen și formatorii de rețea atît pentru cazul legăturii simple, cît și pentru legătura dublă, precum și valorile constantei δ în cele două cazuri au fost preluate din literatură [7] în sistematica dată de autorii relației (1). Se face această precizare pentru că în literatură se indică alte valori pentru razele covalente ale oxigenului (în accepția lui Pauling și Huggins), mai mici decît cele considerate în această lucrare.

Tabelul 3

INFLUENȚA MODIFICATORILOR ASUPRA DISTANȚELOR r_{F-O} DIN STICLE SILICO-SODICE

N.C.	Parametrul	α-NS_2	Sticla β-NS_2	Sticla NS	Observații
1	$Si\widehat{-O-}Si$	139°	137°	133°40	
2	$O_p\widehat{-Si-}O_p$	105,5°	105°	103°	
3	y	3,75	3,88	4,66	
4	x	1,33	1,37	1,45	
5	rSi	1,07	1,08	1,10	
7n	r_O	0,56	0,56	0,57	
8	r_{Si-O_p} (calc.)	1,63	1,64	1,67	
9	r_{Si-O_p} (obs.)	1,63	1,639	1,672	
10	$O_p\widehat{-Si-}O_{np}$	113	115	117	Pentru calculul lui r_O s-a considerat că centrul ionului modificator se află pe axa de simetrie a legăturii $Si-O_{np}$. Ipoteza pare a nu se verifica în cazul NS.
11	y'	2,56	2,39	2,22	
12	r'_{Si}	1,04	1,04	1,03	
13	r'_O	0,54	0,54	0,54	
14	$r_{Si-O_{np}}$ (calc.)	1,58	1,58	1,57	
15	$r_{Si-O_{np}}$ (obs.)	1,578	1,580	1,592	

În acest context, fie $d_{AB}^{(1)}$ și $d_{AB}^{(2)}$ distanțele interatomice în cazul în care legătura $A—B$ se consideră simplă, respectiv, dublă, (fie d_{AB} distanța interatomică determinată experimental, iar $r_j^{(i)}$, raza covalentă a atomului j în cazul în care formează i legături simple. Pentru simplificare se consideră dependența lui d_{AB} cu i_π de tip liniar, ceea ce nu pare a fi greșit, potrivit unor date din literatură [3, 7]. Pentru $i = 1$, $\delta = 0{,}09$, iar pentru $i = 2$, $\delta = 0{,}06$.

Conform cu relația (1), se poate scrie succesiv:

$$d_{AB}^{(1)} = r_A^{(1)} + r_B^{(2)} - 0{,}09\,|X_A - X_B| \qquad (9)$$

$$d_{AB}^{(2)} = r_A^{(2)} + r_B^{(2)} - 0{,}06\,|X_A - X_B| \qquad (10)$$

Ecuația dreptei care trece prin punctele ($d_{AB}^{(1)}$, 1) și ($d_{AB}^{(2)}$, 2) este dată de relația:

$$\begin{vmatrix} d_{AB} & i_\pi & 1 \\ d_{AB}^{(1)} & 1 & 1 \\ d_{AB}^{(2)} & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (11)$$

care prin dezvoltarea determinantului se scrie:

$$i_\pi = 1 + \frac{d_{AB}^{(1)} - d_{AB}}{d_{AB}^{(1)} - d_{AB}^{(2)}} \qquad (12)$$

În tabelul 4 se prezintă elementele de calcul necesare stabilirii ordinului legăturii pentru o serie de sticle oxidice, precum și i_π calculat.

Datele avute la dispoziție privitoare la ordinul legăturii de tip $F—O$ în sticlele oxidice indică:

— pentru legătura Si—O, caracterul de legătură π este de 52%, deci $i_\pi = 1{,}52$;

— pentru B_2O_3, $i_\pi = 1{,}20$, în cazul cînd borul prezintă N.C. = 3, și $i_\pi = 1$, cînd borul este tetracoordinat;

— pentru P_2O_5, $i_\pi = 1{,}5 — 1{,}9$.

Comparînd datele calculate în tabelul 4 cu cele prezentate în literatură se observă o bună concordanță în cazul sticlelor oxidice de bor și fosfor. O diferență importantă apare în cazul sticlei de silice. Explicația constă în faptul că $i_\pi = 1{,}52$ rezultă atunci cînd calculul se face pe baza valorilor indicate pentru razele covalente date de Pauling și Huggins, deși se utilizează relația (1), elaborată de Stevenson și Schomarek, care indică alte valori pentru razele covalente ale oxigenului.

O problemă importantă care se pune este aceea de a determina factorii care determină ordinul legăturilor chimice în sticlă. O primă corelație posibilă care a fost luată în considerație este aceea cu caracterul ionic al legăturii. În figura 1 se prezintă grafic variația caracterului de dublă legătură al legăturilor interatomice din sticle cu caracterul ionic al acestora. Se observă că o corelație generală între aceste două mărimi este imposibil de realizat, dar după cum s-a arătat în figura 1 se pot evidenția interdependențe pentru elementele formatoare de rețea, care în sticle au aceleași numere de coordinare. În general, cu creșterea caracterului ionic al legăturilor (în special pentru sticlele care prezintă același tip de unitate structurală) se produce o scădere a ordinului legăturii.

O altă corelație se poate evidenția între caracterul de dublă legătură și unghiurile medii din punți

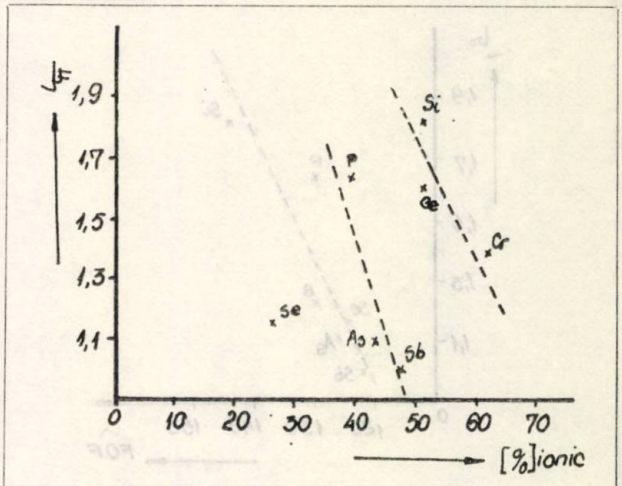


Fig. 1. Variația caracterului de dublă legătură cu caracterul ionic al legăturilor din sticlele oxidice simple.

Tabelul 4

ORDINUL LEGĂTURII X—O ÎN UNELE STICLE OXIDICE

Nr. crt.	Elementul X	Tipul legăturii	r_x, Å	$r_x + r_0$ [3]	$r_r + r_0$ [4]	% caracter ionic		$d^{(i)}_{AB}$ [Å] [3]	$d^{(i)}_{AB}$ [Å] [4]	d_{AB} [Å]	i_π [3]	i_π [4]
1	Si	1	1,17	1,91	1,83	51	0,15	1,76	1,68	1,61	1,82	1,41
		2	1,07	1,69	1,62		0,11	1,59	1,51			
2	Ge	1	1,22	1,96	1,88	51	0,15	1,81	1,73	1,70	1,61	1,18
		2	1,11	1,74	1,67		0,11	1,63	1,56	1,74	1,38	1
3	Cr	1	1,29	2,03	1,95	62	0,17	1,86	1,78	1,79	1,39	~ 1
		2	1,19	1,81	1,74		0,12	1,69	1,62			
4	B	1	0,81	1,55	1,47	43	0,13	1,42	1,34	1,383	1,22	> 1
		2	0,71	1,33	1,26		0,09	1,24	1,17	1,474	0,97	< 1
5	P	1	1,10	1,84	1,76	39	0,13	1,71	1,63	1,60	1,64	1,18
		2	1,00	1,62	1,55		0,08	1,54	1,47			
6	As	11	1,22	1,96	1,94	43	0,14	1,82	1,80	1,90	1,11	< 1
		2	11,1	1,73	1,66		0,09	1,64	1,56			
7	Sb	1	1,41	2,15	2,07	47	0,14	2,01	1,93	2,01	1	< 1
		2	1,31	1,93	1,86		0,10	1,83	1,76			
8	Se	1	1,17	1,91	1,83	26	0,101	1,81	1,73	1,73	1,38	1
		2	1,07	1,69	1,62		0,071	1,62	1,55	1,78	1,16	

pentru sticlele respective. În figura 2 este prezentată această interdependenţă, care poate fi considerată ca puternică. Trebuie evidenţiat faptul că sticlele în care formatorul de reţea are numărul de coordinare mai mare prezintă şi valori mai ridicate pentru ordinul legăturii interatomice, precum şi pentru valoarea medie a unghiurilor din punţi. Acest rezultat se explică prin aceea că atît distanţele interatomice, cît şi unghiurile din punţi — după cum s-a arătat — sînt determinate de parametrii de hibridizare ai orbitalilor care participă la formarea legăturilor chimice (şi, în special, de parametrul de hibridizare ale elementului din punte, care cunoaşte variaţii mai mari). Această foarte strînsă interdependenţă sugerează utilizarea parametrului de hibridizare ca măsură a ordinului legăturii dintre formatorul de reţea şi elementul din punte pentru sticle. În figura 3 se prezintă variaţia ordinului legăturii dintre elementul formator de oxigen în o serie de sticle cu parametrul de hibridizare y al elementului din punte care este în acest caz oxigenul. Determinarea acestui parametru a fost efectuată pe baza valorii cunoscute a unghiului mediu din punte şi a relaţiei de dependenţă existentă între acest unghi şi tipul hibridizării (relaţia 7).

Din cele arătate referitor la caracterul de dublă legătură al legăturilor interatomice din cadrul poliedrelor de coordinare din unele sticle binare

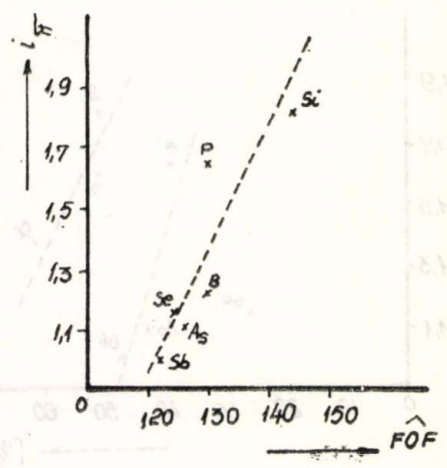


Fig. 2. Variaţia caracterului de dublă legătură cu unghiul mediu din punţi.

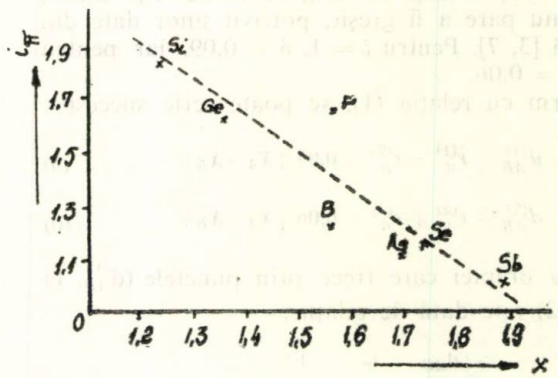


Fig. 3. Variaţia ordinului legăturii cu tipul hibridizării elementului formator de structură vitroasă.

Tabelul 5

ORDINUL LEGĂTURII ÎN UNELE STICLE OXIDICE, CONFORM RELAȚIEI (13)

Sticla	SiO_2	GeO_2	Cr_2O_3	P_2O_5	B_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	SeO_2
$\sphericalangle U_{mediu}$	144	138	139	130	130	126	120	125
Număr de coordinare:	4 1,49 3 —	1,40 —	1,41 —	1,28 1,17	1,28 1,17	1,23 1,10	1,14 1,00	1,21 1,08

s-a putut evidenția rolul pe care îl are la determinarea acestei mărimi locul în sistemul periodic al formatorului de rețea și al elementului din punte, mai precis structura lor electronică. În acest sens, trebuie precizat că, indiferent de numărul orbitalilor hibridizați cu care un element participă la formarea de legături chimice, el are totuși posibilitatea de a realiza legături π tari sau slabe (în funcție de natura acestor orbitali) în cazul în care întîlnește atomi care să aibă orbitali ocupați cu electroni neparticipanți. Or, acesta este cazul sticlelor oxidice care sînt formate din elemente care după obținerea legăturilor chimice cu oxigenul rămîn cu o serie de orbitali liberi în stratul de valență care pot interacționa cu electronii neparticipanți ai oxigenului. Această interacțiune între formatorii de rețea și oxigen — în cazul sticlelor oxidice — este cauza apariției caracterului de legătură dublă [1].

S-a cercetat modul în care această interacțiune influențează valoarea medie a unghiului din punți și modul în care variază mărimea acesteia în cadrul sistemului periodic. Se reține aici doar concluzia că efectul acestei interacțiuni este tot mai slab cu cît crește numărul de ordine al elementului formator de rețea. În același sens scade și valoarea unghiului mediu din punți, pînă ajunge la valoarea minimă admisibilă pentru a fi posibilă legarea poliedrelor de coordinație (aceste valori fiind de circa 110° pentru cazul tetraedrelor, de 120°, pentru triunghiuri și de 90°, pentru piramida trigonală). După cum este de așteptat, interacțiunea $p \rightarrow d$ este cu atît mai puternică cu cît unghiul din punte este mai mare, fiind maximă cînd această valoare este de 180°; în acest sens, se poate considera că pentru cazul în care unghiul din punte este de 180° ordinul legăturii este 2 corespunzînd interacțiunii maxime $p \rightarrow d$, iar în cazul în care valoarea unghiului din punte atinge valoarea minimă admisibilă pentru formarea structurilor vitroase legătura este simplă — deci de ordinul 1, interacțiunea $p \rightarrow d$ fiind în acest caz nulă. Pe aceste considerente, se poate scrie pentru ordinul legăturii o relație de interpolare empirică, ordinului legăturii i_π corespunzînd unghiului mediu din punți. Această relație este:

$$U_{mediu} = (i_\pi - 1)U_{max} + (2 - i_\pi)U_{min} \qquad (13)$$

Pe baza acestei relații s-a calculat în tabelul 5 ordinul legăturii chimice dintre formatorul de rețea și oxigen pentru o serie de sticle oxidice, în unele cazuri considerîndu-se pentru elementul formator atît numărul de coordinare 3, cît și 4. Se observă o bună concordanță cu rezultatele cunoscute.

Concluzii

Pentru chimia anorganică, în general, și pentru chimia sticlelor, în special, legăturile duble (sau triple) pure nu sînt caracteristice. De cele mai multe ori, distanțele interatomice reflectă un anumit caracter de dublă legătură, în sensul că se plasează valoric între valorile care reprezintă distanțele interatomice respective în cazul legăturii simple și duble. De aceea s-a utilizat noțiunea de ordin al legăturii, care să arate cantitativ modul în care se plasează distanța interatomică ce caracterizează legătura chimică respectivă între legăturile simple (care au ordinul 1) și cele duble (care au ordinul 2). În acest sens s-a evidențiat corelația existentă între energia de legătură, ordinul legăturii F—O în sticlele oxidice cu unghiul din punți și, de aici, cu locul formatorului de rețea în sistemul periodic și tipul de hibridizare al orbitalilor participanți ai oxigenului la formarea punților.

Bibliografie

1. BALTĂ, P., BALTĂ, E. Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State, Ed. Academiei, Buc., Abacus Press, Tiunbridge wells, Kent, 1976.
2. BALLY, D., Difracția razelor X și a neutronilor, Ed. tehnică, București, 1972.
3. SCHOMACKER, V., STEVENSON, D., P., J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, p. 37.
4. PAULING, L., Chimie generală, Ed. științifică, București, 1972.
5. PURDELA, D., VÎLCEANU, R. Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui, Ed. Academiei, R. S. R. București, 1965.
6. JULG, A., Chimie cuantică, Ed. științifică, București, 1971.
7. NEGOIU, D., Tratat de chimie anorganică, I, Ed. tehnică, București, 1972.

Intrat în redacție: 10. X. 1980

EVELINE POPOVICI
MIHAI CRUCEANU

Influența trietanolaminei în cristalizarea hidrotermală a sitelor moleculare

C.Z. 661.183.6 : 66.065

Lucrarea studiază influența trietanolaminei introdusă în mediu de reacție de cristalizare asupra procesului de cristalizare a sitelor moleculare. Interpretarea influenței trietanolaminei are în vedere mecanismul de cristalizare hidrotermică a gelurilor de aluminosilicat. Se observă că trietanolamina produce modificări profunde în depolimerizarea gelului de aluminosilicat și modificări ale gradului de cristalizare a sitei moleculare.

The paper investigates the influence of triethanolamine introduced in the reaction and crystallization medium, on the crystallization process of the molecular sieves. The interpretation of the influence of triethanolamine has in view the hydrothermal crystallization mechanism of the aluminosilicate gels. The triethanolamine produces profound modifications in the depolymerization of aluminosilicate gel and in the degree of molecular sieves crystallization.

В работе было изучено влияние триэтаноламина, введенного в реакционную среду кристализации на процесс кристализации молекулярных сит. Интерпретирование влияния триэтаноламина имеет в виду механизм гидротермической кристаллизации гелей алюминосиликатов. Найдено, что триэтаноламин ведет к глубоким изменениям в деполимеризации геля алюминосиликата и изменениям степени кристализации молекулярного сита.

Problema mecanismului cristalizării gelurilor de aluminosilicați este puțin abordată în literatura de specialitate și nu și-a găsit o rezolvare unitară. Printre parametrii studiați și care influențează procesul de cristalizare se enumeră: raportul molar SiO_2/Al_2O_3 din compoziția gelului [1, 6], alcalinitatea mediului de reacție [2, 3], temperatura, presiunea și viteza de agitare a amestecului reactant [4]. Cele mai recente cercetări au demonstrat faptul că direcția procesului de cristalizare nu este determinată de compoziția și structura rețelei —Si—O—Al— din gelul de bază, ci este controlată de compoziția fazei lichide [2, 5].

Considerînd că în procesul de cristalizare a sitelor moleculare, mediul de reacție joacă un rol determinant, în această lucrare s-a studiat influența acestuia asupra evoluției cristalizării, în condițiile în care în mediul de reacție și de cristalizare este introdusă trietanolamina, în cantități variabile, în timp ce alcalinitatea mediului și raportul molar SiO_2/Al_2O_3 sînt menținute constante.

Partea experimentală

Utilizînd soluții apoase de aluminat și silicat de sodiu, s-a realizat prin contactare, într-un dispozitiv special [7], un amestec inițial cu următoarea compoziție: 1,47 moli/l Na_2O; 0,32 mol/l Al_2O_3; 0,32 moli/l SiO_2. În decursul contactării, sub agitare, s-au introdus și cantități de 2—10% mol/ trietanolamină raportat la suma apă și trietanolamină (tabelul 1). S-a considerat că pe parcursul primei jumătăți de oră de agitare și de termostatare s-a realizat omogenizarea gelului de aluminosilicat format inițial, motiv pentru care sfîrșitul acestei perioade de omogenizare a fost considerat drept timp inițial pentru perioada de cristalizare hidrotermală.

Probele recoltate au fost filtrate, spălate pe filtru cu apă fierbinte, pînă la $pH = 9—10$, și uscate în etuvă la 110°C; filtratul corespunzător fiecărei probe a fost analizat chimic. Produsele solide obținute s-au analizat chimic, derivatografic și adsorbtiv (capacitate de adsorbție statică față de vaporii de apă la temperatura de 22,5°C). Pentru comparație, au fost folosite produse de referință sintetizate în mediu apos, fără adaos de TEA; acestea sînt notate cu R_0, la care indicele superior se referă la durata de cristalizare, în ore.

Rezultate și interpretări

Rezultatele referitoare la compoziția chimică a gelului și a produselor obținute prin cristalizarea acestuia, în prezență de trietanolamină (tabelul 1), îndreptățesc afirmația că, în decursul procesului

Dr. chim. EVELINE POPOVICI și prof. dr. chim. MIHAI CRUCEANU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

DATE PRIVIND ANALIZA CHIMICĂ A PROBELOR

Produs	Amestec inițial			TEA, % mol	Gel inițial			Produs final		
					formulă molară			formulă molară		
	Na_2O, moli/l	Al_2O_3, moli/l	SiO_2, moli/l		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Ta_2O	Al_2O_3	SiO_2
R_0	1,47	0,32	0,32	—	1,09	1,00	1,96	0,66	1,00	1,90
R_1	1,47	0,32	0,32	2	1,12	1,00	2,51	0,95	1,00	1,98
R_2	1,47	0,32	0,32	4	1,33	1,00	2,80	0,98	1,00	2,05
R_3	1,47	0,32	0,32	10	1,39	1,00	2,93	0,97	1,00	2,20

de cristalizare, faza solidă suferă transformări chimice și structurale, motiv pentru care s-a efectuat analiza chimică a produselor cu diverse durate de cristalizare.

Analiza chimică a probelor solide recoltate la diverse intervale de timp (fig. 1) ilustrează faptul că, proporțional cu cantitatea de trietanolamină din mediul de reacție, are loc o îmbogățire a fazei solide în SiO_2, îmbogățire care se desfășoară pe o perioadă de timp a cărei durată crește odată cu creșterea proporției de trietanolamină în mediul de reacție.

Aceste variații se pot interpreta pe baza teoriei dezvoltate de Kerr [5] privind cinetica cristalizării zeolitice. La început, gelul de aluminosilicat amorf se dizolvă în soluția alcalină utilizată, formînd specii active solubile, alcătuite din inele de tetraedre și poliedre. Variația concentrației speciilor solubile este proporțională cu variația concentrației SiO_2 din soluția-mamă. Concentrația acestor specii solubile rămîne constantă în timpul perioadei de creștere a cristalelor, dar descrește totodată, în perioada finală, cînd substratul amorf este epuizat.

În procesul de cristalizare zeolitică, etapa determinantă de viteză este etapa în care speciile solubile reacționează cu nucleele sau cristalele de zeoliți, spre a forma produsul zeolitic. Considerînd că această etapă determinantă de viteză este puternic influențată de natura mediului de sinteză, s-a determinat variația conținutului de SiO_2 din filtrat în funcție de durata de cristalizare.

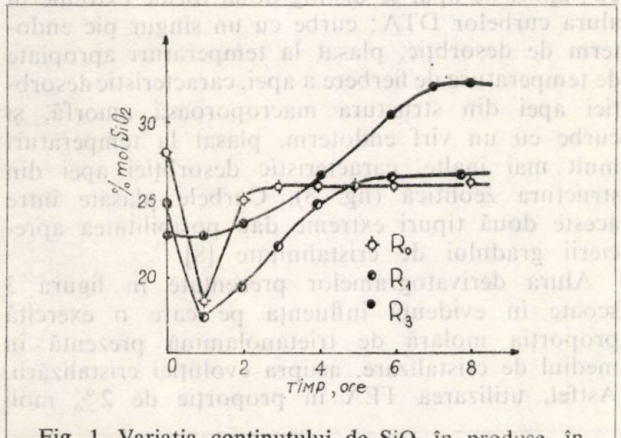


Fig. 1. Variația conținutului de SiO_2 în produse, în funcție de durata de cristalizare.

Variația conținutului de SiO_2 din filtrat în raport cu durata de cristalizare (fig. 2) prezintă două paliere, cu un salt brusc la valori finale mici, ceea ce considerăm că indică sfîrșitul procesului de depolimerizare a gelului format inițial.

Primul palier poate fi interpretat în sensul că depolimerizarea gelului, în urma căruia filtratul se îmbogățește în siliciu, are loc concomitent cu formarea și creșterea cristalelor, ceea ce produce consumarea siliciului obținut prin depolimerizare. Acest palier reprezintă echilibrul de concentrație față de faza amorfă.

Din momentul în care gelul este consumat, prin totala sa depolimerizare, concentrația siliciului în soluția-mamă scade în continuare pînă la o valoare ce reprezintă concentrația de echilibru față de faza cristalină.

Comparativ cu produsul de referință R_0 se constată că echilibrul de saturație, atît față de faza

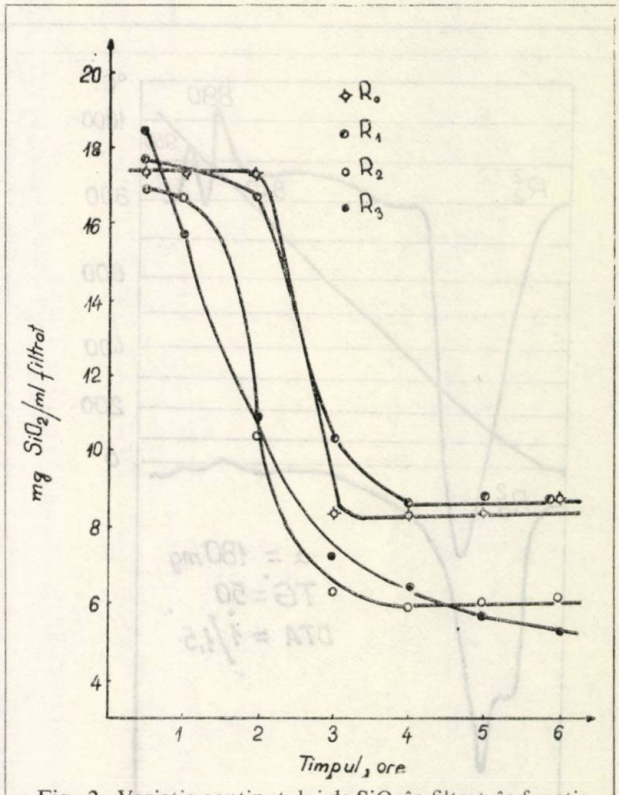


Fig. 2. Variația conținutului de SiO_2 în filtrat, în funcție de durata de cristalizare.

Tabelul 2

ANALIZA DERIVATOGRAFICĂ A PRODUSELOR

Produs	Treapta I			Treapta II			Pierdere totală %	Cristalinitate, %
	°C max.	°C final	pierdere apă, %	°C max.	°C final	pierdere apă, %		
R_0^0	110	190	4,7	—	—	—	4,7	—
R_0^1	105	140	4,5	280	360	16,6	21,1	66,6
R_0^2	95	110	4,0	200	360	19,2	23,2	80,0
R_0^4	—	—	—	185	371	24,0	24,0	100,0
R_0^8	—	—	—	190	360	24,1	24,1	100,0
R_1^0	110	130	3,8	—	—	—	3,8	—
R_1^1	110	130	4,2	140	260	13,5	17,7	56,2
R_1^2	95	120	2,7	150	260	15,4	18,1	64,0
R_1^4	—	—	—	200	440	18,5	18,5	70,0
R_1^8	—	—	—	220	440	21,9	21,9	91,2
R_2^0	105	140	6,2	—	—	—	6,2	—
R_2^1	110	130	5,8	—	—	—	5,8	—
R_2^2	—	—	—	220	440	22,5	23,6	—
R_2^4	—	—	—	220	440	24,2	24,2	100,0
R_2^8	—	—	—	220	440	24,0	24,0	100,0
R_8^0	110	190	4,2	—	—	—	4,2	—
R_3^1	110	180	5,9	—	—	—	5,9	—
R_3^2	—	—	—	220	440	22,4	22,4	93,6
R_3^4	—	—	—	220	440	24,0	24,0	100,0
R_3^8	—	—	—	220	440	24,1	24,1	100,0

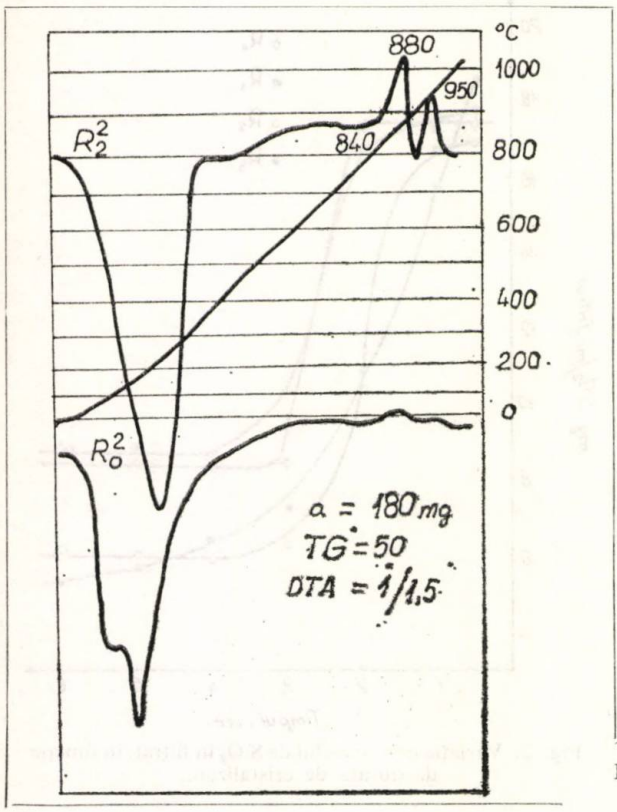


Fig. 3. Derivatogramele probelor recoltate după două ore de cristalizare.

amorfă, cît și față de faza cristalină, este modificat de prezența trietanolaminei și că efectul este proporțional cu cantitatea acesteia în mediul de reacție.

Se știe că comportarea derivatografică a gelurilor de aluminosilicați amorfe este diferită de cea a aluminosilicaților cristalini [8], și pe această bază produsele solide au fost supuse unei analize derivatografice.

Analizînd derivatogramele produselor saturate cu vapori de apă, se disting două forme extreme în alura curbelor DTA; curbe cu un singur pic endoterm de desorbție, plasat la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere a apei, caracteristic desorbției apei din structura macroporoasă amorfă, și curbe cu un vîrf endoterm, plasat la temperaturi mult mai înalte, caracteristic desorbției apei din structura zeolitică (fig. 3). Curbele plasate între aceste două tipuri extreme dau posibilitatea aprecierii gradului de cristalinitate [8].

Alura derivatogramelor prezentate în figura 3 scoate în evidență influența pe care o exercită proporția molară de trietanolamină prezentă în mediul de cristalizare, asupra evoluției cristalizării. Astfel, utilizarea TEA în proporție de 2% moli

produce o întîrziere a cristalizării, deoarece se observă că apa de cristalizare se elimină cu viteză maximă la temperaturi joase de 150—260°C. În schimb, creşterea proporţiei de trietanolamină pînă la 4—10% moli influenţează favorabil evoluţia cristalizării.

Considerînd pierderea apei în treapta a II-a ca fiind caracteristică pentru realizarea structurii cristaline zeolitice (tabelul 2), aceste date au fost folosite pentru evaluarea conversiei în timp a gelului de aluminosilicat [8].

Pentru evaluarea conversiei gelului de aluminosilicat în funcţie de durata de cristalizare, s-a reprezentat valoarea raportului procentual dintre pierderea apei în treapta a II-a şi valoarea apei de cristalizare, caracteristică produsului de referinţă (24%). Rezultatele (fig. 4) scot în evidenţă faptul că în prezenţa trietanolaminei după o perioadă de inducţie de circa 1 oră, conversia gelului de aluminosilicat evoluează rapid, spre desăvîrşirea procesului de cristalizare.

Selectivitatea geometrică în procesele de adsorbţie este o proprietate definitorie pentru sitele moleculare, care este în mod direct determinată de structura cristalină. Bazat pe această legătură, s-a considerat că studiul proprietăţilor adsorbtive poate furniza date asupra evoluţiei cristalizării (tabelul 3).

Valorile capacităţii de adsorbţie statică faţă de vaporii de apă şi benzen indică faptul că nu numai evoluţia în timp a procesului de cristalizare este modificată de prezenţa trietanolaminei, ci însuşi modul în care are loc aranjarea spaţială a unităţilor cristaline poliedrice.

Concluzii

1. Datele analizei chimice a probelor solide şi a filtratelor scot în evidenţă faptul că trietanolamina influenţează procesul de depolimerizare a gelului de aluminosilicat, prin modificarea echilibrului de saturaţie a speciilor solubile atît faţă de faza amorfă, cît şi de cea cristalină.

2. Rezultatele analizei derivatografice scot în evidenţă o consecinţă a schimbărilor petrecute în compoziţia chimică a speciilor solubile, şi anume modificarea evoluţiei în timp a procesului de agregare cristalină, dependentă de cantitatea de trietanolamină din mediul de reacţie.

3. Valorile găsite pentru capacitatea de adsorbţie statică faţă de vaporii de apă şi benzen indică influenţa deosebită a trietanolaminei asupra modului de împachetare spaţială a unităţilor poliedrice, care conduce la o nouă structură cristalină.

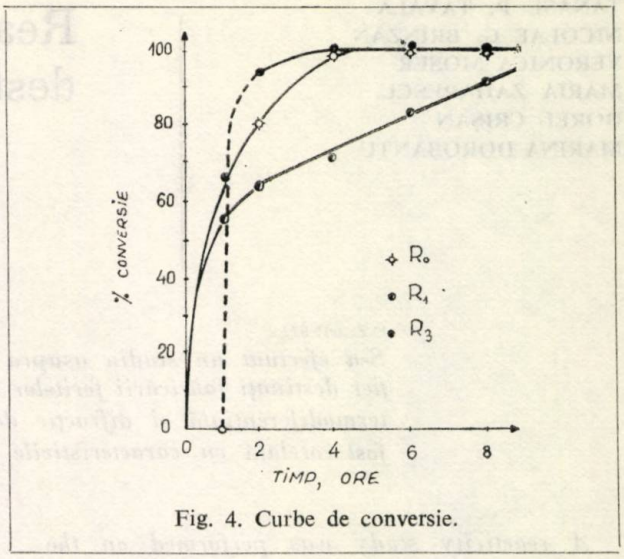


Fig. 4. Curbe de conversie.

Tabelul 3

DATE PRIVIND CAPACITATEA DE ADSORBŢIE STATICĂ

Produs	Capacitatea de adsorbţie statică, g/100 g zeolit	
	apă	benzen
R_0^0	4,90	0,90
R_0^1	21,81	1,20
R_0^2	23,20	1,23
R_0^4	24,10	1,18
R_0^8	24,23	1,11
R_2^0	6,6	0,87
R_2^1	4,8	3,63
R_2^2	24,1	20,3
R_2^4	24,0	21,4
R_2^8	24,2	21,4

Bibliografie

1. JDANOV S. P., BUTNARI, N. N., D.A.N. S.S.S.R., 138, nr. 1, 1961, p. 119.
2. JULIUS CIRIC, J. Coll Interface Science, 28, nr. 2, 1968.
3. KERR, G. T. J. Phys. Chem., 70, 1966, p. 1047.
4. BUCK, D. W. J. Chem. Educ., 678, p. 1964.
5. POPOVICI, EV. Teză de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, 1973.
6. SOKOLOV, C. A. Site moleculare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
7. POPOVICI, EV., CRUCEANU, M., BIRO, A. Conf. de chimia şi tehnologia silicaţilor tehnici şi compuşilor oxidici, Braşov, 1972.
8. TOTH, K., FLORA, F. — Acta Chim. Hung., 37, 1962, p. 371.
9. TOTH, K., FLORA, F. Acta Chim. Hung., 70, nr. 4, 1965, p. 1158.
10. TOTH, K., FLORA, F. Acta Chim. Hung., 68, 1963, p. 371.
11. CRUCEANU, M., POPOVICI, EV. Brevet R.S.R. 55824, 1968.
12. CRUCEANU, M., POPOVICI, EV. Brevet R.S.R. 64451, 1977.

Intrat în redacţie: 25.II. 1982

TĂNASE P. TĂVALĂ
NICOLAE G. BRÎNZAN
VERONICA MOSER
MARIA ZAHARESCU
DOREL CRIȘAN
MARINA DOROBANȚU

Reactivitatea oxizilor de fier destinați preparării feritelor

C.Z. 661.872.2

S-a efectuat un studiu asupra reactivității chimice a oxizilor de fier destinați fabricării feritelor magnetic moi și dure, prin analiză termodiferențială și difracție de raze X. Reactivitvtea chimică a fost corelată cu caracteristicile fizico-chimice ale oxizilor de fier.

A reactivity study was performed on the iron oxides used in the manufacturing of magnetically soft and hard ferrites by means of thermo-differential analysis and X-ray diffraction techniques. The chemical reactivity has been correlated with the iron oxides physico-chemical characteristics.

Изучалась химическая реакционная способность окисей железа, предназначенных для производства мягких и жестких магнитных ферритов. С этой целью применялись методы термодифференциального анализа и дифракции рентгеновских лучей. Реакционная способность коррелировалась с физико-химическими характеристиками окисей железа.

Reactivitatea chimică a pulberilor de oxizi de fier reprezintă o caracteristică importantă în procesul pirosintezei feritelor, vizînd viteza și randamentul reacției. Asociată celorlalte caracteristici fizico-chimice ale oxizilor de fier destinați preparării feritelor, și anume: compoziția și puritatea chimică, structura cristalină, suprafața specifică, forma și dimensiunile particulelor, ea condiționează calitatea acestei principale materii prime.

Efectul concurenței acestor caracteristici se reflectă în procesul de sinterizare, conferind feritelor proprietăți magnetice și mecanice.

Oxizii de fier întrebuințați la prepararea feritelor trebuie să aibă un conținut ridicat în Fe_2O_3, minimum 98% și maximum 0,20% impurități de oxizi metalici, cu excepția anumitor sortimente de ferită care necesită „impurificări" controlate cu oxizi metalici, în scopul ameliorării unor caracteristici mecanomagnetice.

Structura cristalină a oxizilor de fier folosiți curent la fabricarea feritelor este cea romboedrică, specifică trioxidului de fier de formă alotropă α-Fe_2O_3. Unele studii recente [1, 2] arată că în cazul obținerii feritelor cu structură spinel — feritele magnetic moi — se recomandă folosirea trioxidului de fier, forma γ-Fe_2O_3, cu structură cristalină cubică, de tip spinel cu rețea defectivă.

Suprafața specifică a oxizilor de fier destinați fabricării feritelor se recomandă a fi cuprinsă între 3 și 10 m^2/g [3]. Valoarea optimă fiind considerată de 5 m^2/g [4]. Pentru valori mai mici ale suprafeței specifice, reactivitatea chimică a oxizilor de fier este scăzută, iar în cazul unor valori mai mari are loc o sinterizare a particulelor înainte ca oxizii de fier să intre în reacție cu ceilalți reactanți din compoziție, determinînd scăderea reactivității.

Forma particulelor de oxizi de fier utilizați la prepararea feritelor poate fi granulară (variind între forma sferică și hexagonală) și aciculară.

Dimensiunea particulelor poate varia în limite cuprinse între 0,2 și 1,8 μ.

În funcție de forma și mărimea particulelor, oxizii de fier pot forma agregate, mai mult sau mai puțin complexe, a căror reactivitate variază cu suprafața expusă și cu posibilitatea de compactizare, simultan cu creșterea temperaturii.

Reactivitatea chimică a oxizilor de fier poate fi studiată prin patru metode:

— determinarea temperaturii la începutul și la sfîrșitul descompunerii uneia dintre materiile prime (de regulă a unui carbonat metalic) aflate în amestecul intim de pulberi ale compozițiilor pentru ferite [5, 6];

— determinarea variației conținutului de ferită și de materii prime, odată cu creșterea temperaturii, prin difracția razelor X [4, 7—10];

— determinarea conținutului de ferită prin măsurarea proprietăților magnetice [6, 11];

— determinarea cantității de oxid de fier dizolvat într-o anumită cantitate de acid mineral [12].

În lucrare se prezintă studiul comparativ al reactivității a trei tipuri de oxizi de fier în pirosinteza feritelor magnetic dure și moi, prin primele două metode.

Ing. TĂNASE P. TĂVALĂ, chim. NICOLAE GR. BRÎNZAN, chim. VERONICA MOSER, ICECHIM, Centrul de chimie — Timișoara. Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, ing. DOREL CRIȘAN și ing. MARINA DOROBANȚU — ICECHIM Centrul de chimie fizică București

Partea experimentală

Determinările experimentale ale reactivității chimice s-au efectuat pe trei tipuri de oxizi de fier: α-Fe_2O_3 (1), γ-Fe_2O_3 (2) și α-FeOOH (3), ale căror caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tabelul 1.

Analiza oxizilor de fier s-a executat prin metoda chimică și prin spectrofotometria de absorbție atomică cu aparatul tip UNICAM SP 1900.

Structura cristalină a oxizilor de fier și compoziția de fază a feritelor s-au precizat prin metoda difracției de raze X, cu ajutorul unui generator TUR M-62 echipat cu difractometru HZG-3, cu sistem electronic de înregistrare, folosind radiația CoKα filtrată cu un filtru de fier.

Suprafața specifică a pulberilor de oxizi de fier s-a determinat prin metoda BET simplificată, cu un aparat tip ICPE, prin adsorbția azotului gazos la temperatura azotului lichid, folosindu-se un singur punct al izotermei de adsorbție.

Forma și dimensiunea particulelor de oxizi de fier s-au măsurat prin metoda microscopiei electronice, cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj Jeol JSM-50, la o tensiune de accelerare de 25 kV și la o putere de rezoluție de 100 Å.

Sortimentele de oxizi de fier folosite în studiul reactivității au oferit posibilitatea stabilirii unei corelații între puritatea și compoziția chimică, structura cristalină, suprafața specifică, forma și dimensiunea particulelor respective și reactivitatea chimică a acestora în procesul pirosintezei feritelor.

Cu oxizii de fier menționați s-au realizat compoziții de ferite magnetic dure — ferite de bariu (B) și de stronțiu (S) — și compoziții de ferite magnetic moi — ferite de mangan-zinc (M) și de nichel-zinc (N).

Pentru feritele dure s-a ales compoziția MO. 5,7 Fe_2O_3, în care M = Ba, Sr. Ca sursă de bariu și stronțiu s-au folosit carbonații respectivi, ambii de calitate p.a.

Pentru prepararea feritei de mangan-zinc s-a preconizat compoziția:

— Fe_2O_3 — 52,5% moli;
— MnO — 25,4% moli;
— ZnO — 22,1% moli.

În scopul obținerii feritei de nichel—zinc s-a optat pentru compoziția:

— Fe_2O_3 — 50% moli;
— NiO — 15% moli;
— ZnO — 35% moli.

Oxizii: MnO și NiO au rezultat din disociația termică a carbonaților respectivi, care au fost de puritate chimică p.a.

Simbolizarea amestecului realizat s-a făcut în funcție de tipul oxidului de fier folosit (tabelul 1) și de natura oxizilor bivalenți specfiici din compoziția feritei respective, astfel:

— $B_1 \ldots B_3$ pentru ferita de bariu;
— $S_1 \ldots S_3$ pentru ferita de stronțiu;
— $M_1 \ldots M_3$ pentru ferita de mangan—zinc;
— $N_1 \ldots N_3$ pentru ferita de nichel—zinc.

Pentru realizarea unor amestecuri omogene de pulberi ale materiilor prime, acestea au fost în prealabil sitate printr-o sită vibratoare, avînd ochiurile

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE OXIZILOR DE FIER FOLOSIȚI ÎN STUDIUL REACTIVITĂȚII CHIMICE PRIN PIROSINTEZA FERITELOR

Caracteristicile fizico-chimice	α-Fe_2O_3 (1)	γ-Fe_2O_3 (2)	α-FeOOH (3)
Fe_2O_3, %	99,10	97,00	88,40
Pierderi la calcinare la 1000°C %	0,23	1,08	10,30
Substanțe solubile în apă, %	0,200	0,10	0,40
Substanțe insolubile în HCl, %	0,10	0,27	0,11
Sulfați (SO_3), %	0,160	0,22	1,03
Dioxid de siliciu,%	0,0350	0,030	0,030
Trioxid de aluminiu, %	0,034	0,051	0,024
Trioxid de crom, %	0,025	0,062	0,022
Oxid de mangan, %	0,045	0,042	0,040
Oxid de magneziu, %	0,002	0,002	0,002
Oxid de cupru, %	0,015	0,020	0,018
Oxid de calciu, %	0,001	0,013	0,001
Oxid de sodiu, %	0,003	0,004	0,002
Oxid de potasiu, %	0,004	0,001	0,001
Densitatea tasată, g/cm³	0,700	0,680	0,450
Suprafața specifică, m²/g	12,00	11,00	14,00
Forma particulelor	bastonașe	sferică	bastonașe
Dimensiunea medie a particulelor, μ	Φ=0,2—0,3 L=0,4—1,0	Φ=0,2—0,5	Φ=0,3—0,5 L=0,5—1,0
Structura cristalină	romboedrică	cubică	romboedrică

cu diametru de 20 μ, iar omogenizarea s-a realizat pe cale umedă, într-o moară cu bile de tip Fritsch-Pulverisette 7. După aceea au fost uscate și din nou sitate. Sitarea s-a realizat cu dispozitivul de sitare tip Fritsch-Analysette.

După cum s-a menționat, determinările de reactivitate s-au efectuat în condiții neizoterme și izoterme.

Determinările în condiții neizoterme s-au executat prin metoda termogravimetrică și termodiferențială, urmărindu-se intervalul de temperatură în care are loc descompunerea carbonaților din amestec, în funcție de reactivitatea oxizilor de fier din amestec. Analiza termică s-a efectuat între limitele de temperatură 20—1500°C, viteza de încălzire de 7,5°C/min, folosind derivatograful OD-103, MOM-Budapesta, tip Paulik-Paulik-Erdey.

Determinările în condiții izoterme s-au realizat prin calcinarea, timp de cîte o oră, la temperaturi cuprinse între 600 și 1200°C, a unor probe pastilate prin presare, sub formă de cilindri cu diametrul de 10 mm, la presiunea de 4 tf.

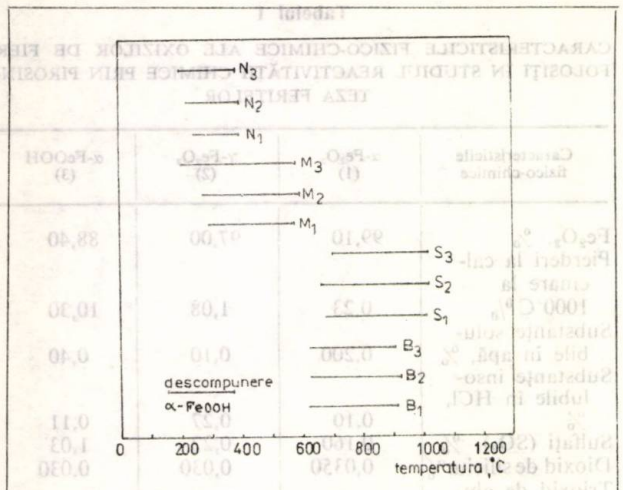


Fig. 1. Intervalul de temperatură a descompunerii carbonaţilor de Ba, Sr, Mn şi Ni din compoziţiile simbolizate prin B, S, M şi N.

Modificările în compoziţia fazală a feritelor s-au precizat prin difracţia de raze X. S-a urmărit aducerea pulberilor la acelaşi grad de fineţe sub 20 μ, pentru a diminua, pe cît posibil, influenţa gradului de cristalizare şi a fenomenelor de orientare preferenţială a cristalitelor asupra intensităţii liniilor de difracţie.

Rezultate şi discuţii

Considerînd ca măsură a reactivităţii oxizilor de fier temperatura de început şi de sfîrşit a descompunerii uneia din materiile prime, s-au determinat intervalele de temperatură în care au loc disocierile termice ale carbonaţilor de bariu, stronţiu, mangan şi, respectiv, de nichel din compoziţiile luate în studiu (fig. 1).

În compoziţiile feritelor magnetic dure, de bariu (B) şi de stronţiu (S), natura oxizilor de fier influenţează puternic temperatura de descompunere a carbonaţilor de bariu şi stronţiu.

Temperaturile de început a decarbonatării $BaCO_3$ şi $SrCO_3$ din amestecurile pulberilor sînt relativ joase, între 610 şi 660°C, respectiv 640—700°C, faţă de cele ale carbonaţilor puri, care sînt de peste 1100°C şi, respectiv, 880°C.

Sfîrşitul procesului de decarbonatare în compoziţiile B şi S este situat în intervalul de 910—940°C, pentru $BaCO_3$, şi 1015—1020°C, pentru $SrCO_3$, faţă de a carbonaţilor puri, de aproximativ 1200°C.

În compoziţia B_3 se înregistrează cea mai scăzută temperatură de descompunere a $BaCO_3$, ceea ce semnifică reactivitatea chimică cea mai ridicată a goethitei. Trioxidul de fier, forma alotropă α-Fe_2O_3, prezintă reactivitate chimică apropiată de a goethitei.

Studiul pirosintezei feritei de stronţiu relevă reactivitatea chimică mai mare a trioxidului de fier forma alotropă γ-Fe_2O_3, probată de temperatura mai mică a începutului de descompunere a carbonatului de stronţiu, urmat de trioxidul de fier forma α-Fe_2O_3.

Curbele termodiferenţiale au evidenţiat şi alte efecte termice datorate transformărilor fizico-chimice suferite de materiile prime şi auxiliare din compoziţiile feritelor respective, şi anume:

— deshidratarea goethitei în compoziţiile B_3 şi S_3;

— transformarea polimorfă exotermă a trioxidului de fier din forma cristalină γ-Fe_2O_3 în α-Fe_2O_3, la temperatura de aproximativ 600°C, în compoziţiile B_2 şi S_2;

— efectul endoterm de la 675°C datorat punctului Néel al α-Fe_2O_3;

— iniţierea reacţiilor de formare a produselor intermediare în procesul de pirosinteză a hexaferitelor de bariu şi stronţiu.

Pentru aprecierea reactivităţii chimice a oxizilor de fier în reacţiile specifice pirosintezei feritelor magnetic moi de mangan—zinc (M) şi nichel—zinc (N) s-au comparat intervalele termice de descompunere a carbonaţilor puri cu ale celor din amestecurile pentru compoziţiile de ferite respective.

Intervalele de descompunere termică a $MnCO_3$ şi $NiCO_3$ se situează între 230 şi 590°C şi, respectiv, 250—410°C.

Curbele termogravimetrice ale compoziţiilor M şi N pun în evidenţă descompunerea carbonaţilor de mangan şi de nichel în intervalele de temperatură 250—600°C, respectiv 200—400°C. În aceste cazuri, temperaturile de început a disocierii termice a carbonaţilor din amestecuri sînt mai scăzute decît în cazul carbonaţilor puri, cele mai joase temperaturi înregistrîndu-se pentru compoziţiile M_3 şi N_3. Concomitent are loc şi descompunerea goethitei.

Trioxidul de fier forma alotropă γ-Fe_2O_3 prezintă reactivitate mai mare în comparaţie cu forma α-Fe_2O_3 probată de iniţierea începerii descompunerii carbo-

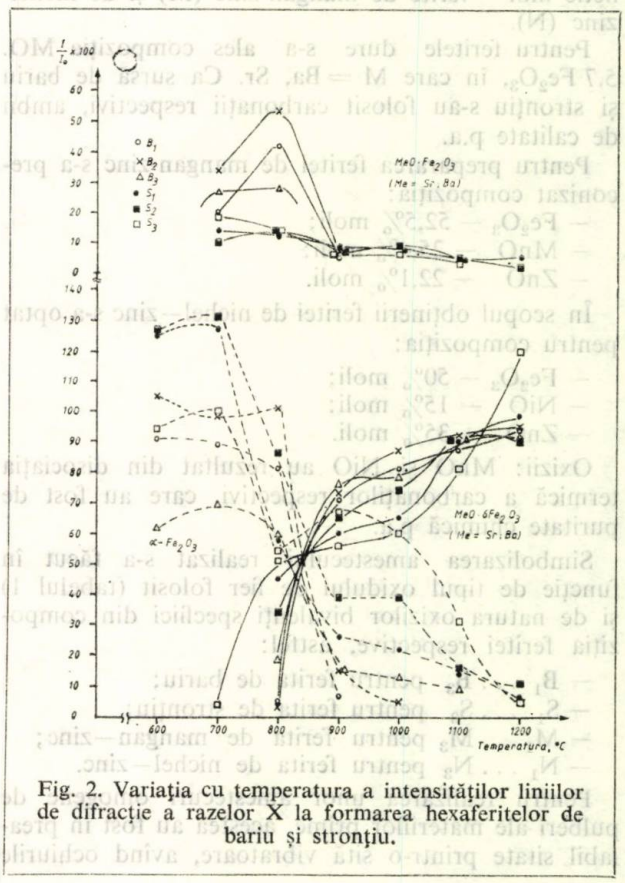


Fig. 2. Variaţia cu temperatura a intensităţilor liniilor de difracţie a razelor X la formarea hexaferitelor de bariu şi stronţiu.

naţilor de mangan şi de nichel, la temperaturi mai joase. Acestuia din urmă îi corespunde cel mai îngust interval de temperatură în care are loc descompunerea carbonaţilor respectivi.

Sfîrşitul descompunerii carbonaţilor de mangan şi de nichel în compoziţiile M şi N se situează într-un interval îngust de temperatură. Cele mai scăzute valori se înregistrează pentru compoziţiile M_1 şi N_3.

Curbele de analiză termodiferenţială pun în evidenţă, pe lîngă transformările α-FeOOH şi γ-Fe_2O_3 în α-Fe_2O_3, punctul Néel al α-Fe_2O_3 de la 675°C şi începutul formării soluţiei solide cu structura feritei de zinc în cazul compoziţiilor N.

Precizarea valorii reactivităţii chimice a oxizilor de fier folosiţi în sinteza feritelor magnetic dure şi moi s-a determinat, de asemenea, pe baza variaţiei intensităţilor relative ale liniilor de difracţie ale componenţilor feritelor respective, în funcţie de temperatură.

În raportul I/I_0, I reprezintă intensitatea liniilor de difracţie ale componenţilor din probele studiate, iar I_0 — intensitatea liniilor de difracţie ale componenţilor din probele-etalon.

În cazul trioxidului de fier forma α-Fe_2O_3, s-a luat ca etalon linia (104) a trioxidului de fier tip Bayer 1640.

Pentru feritele de bariu şi stronţiu s-au luat ca etalon liniile (107) ale hexaferitei de bariu — $BaFe_{12}O_{19}$ — şi de stronţiu — $SrFe_{12}O_{19}$ — în compoziţiile preparate cu trioxid de fier tip Bayer 1640, sinterizate la temperatura de 1250°C, timp de două ore.

În compoziţiile M şi N, drept etalon s-a luat linia (311) a feritei de zinc, sintetizată cu trioxid de fier de tip Bayer 1350, la temperatura de 1 200°C, timp de două ore.

Rezultatele determinărilor de reactivitate chimică obţinute prin tratament termic, în condiţii izoterme, la temperaturi între 600—1200°C, asupra compoziţiilor de hexaferite de bariu şi stronţiu, utilizînd oxizii de fier menţionaţi în tabelul 1, sînt prezentate în figura 2.

În toate amestecurile de compoziţii studiate se constată formarea, în prima etapă, a compuşilor intermediari, respectiv a monoferitei de bariu — $BaO.Fe_2O_3$ —, pentru stronţiu compoziţia intermediară este disputată [14], fiind asimilată atît ca monoferită de stronţiu — $SrO.Fe_2O_3$, cît şi ca un compus cu structură tip perovskit, de forma $SrFeO_{3-x}$.

Cantitatea maximă de monoferită de bariu — $BaO.Fe_2O_3$ — se formează la 700°C pentru compoziţia B_3, conţinînd α-FeOOH, şi la 800°C pentru compoziţiile B_1 şi B_2, conţinînd α-Fe_2O_3, respectiv γ-Fe_2O_3.

Dispariţia fazei de monoferită are loc sub temperaturi de 900°C pentru compoziţiile B_1 şi B_3 şi la 950°C pentru compoziţia B_2.

În cazul compoziţiilor pentru feritele de stronţiu, iniţierea formării compusului intermediar este marcată la 700°C, maximul efectului se evidenţiază la 800°C. Cantitatea cea mai mare de compus intermediar format la 800°C corespunde compoziţiei S_3, conţinînd goethită, după care dispare la temperaturi mai mici de 1000°C. Formarea şi dispariţia compusului intermediar în amestecurile S_1 şi S_2 sînt similare, procesul de dispariţie avînd loc lent, nefiind totală nici la 1200°C.

În figura 2 sînt prezentate curbele de dispariţie a α-Fe_2O_3 în funcţie de temperatură. Aceste curbe relevă faptul că pînă la 1000°C, deşi α-Fe_2O_3 se consumă în reacţia de formare a monoferitelor şi apoi a hexaferitelor, intensitatea liniilor de difracţie rămîne constantă sau chiar trece printr-un maxim la 700°C (compoziţia B_3), la 800°C (compoziţia B_1) şi la 900°C (compoziţia S_3).

Rezultă că, prin creşterea temperaturii, efectul fazei de cristalizare a α-Fe_2O_3, încă nereacţionat, este mai puternic decît efectul de diminuare a intensităţii relative, datorită consumării lui în reacţie.

Dispariţia trioxidului de fier α-Fe_2O_3 are loc sub 1000°C pentru compoziţia B_1 şi sub 1100°C, pentru compoziţiile B_2 şi B_3.

La compoziţiile pentru feritele de stronţiu, între 800 şi 900°C, se evidenţiază scăderea conţinutului în α-Fe_2O_3 prin participarea acestuia la formarea hexaferitei de stronţiu, astfel că peste 900°C intensitatea relativă scade mult pînă la o valoare ce se păstrează relativ constantă sub 1200°C.

Din cele precizate se desprinde că pirosinteza hexaferitelor de bariu şi stronţiu începe la 800°C, proces care coexistă cu cel al monoferitelor respective. Prin creşterea temperaturii, curbele intensităţilor relative ale feritelor de bariu şi de stronţiu au o alură asemănătoare. Ele prezintă o inflexiune între 900 şi 1000°C, după care creşterea este foarte lentă.

În primul interval de temperatură, pînă la 900°C, are loc formarea hexaferitelor de bariu şi de stronţiu, între 900 şi 1000°C se petrece un proces de densificare a reţelei, urmat de procesul de creştere a cristalelor şi de definitivare a structurii hexaferitelor.

Se poate constata că mecanismul pirosintezei hexaferitelor de bariu şi de stronţiu este asemănător, cu sublinierea că reacţia de formare şi de definitivare a hexaferitei de stronţiu este mai lentă decît a hexaferitei de bariu.

În sinteza hexaferitei de bariu reactivitatea chimică a oxizilor de fier utilizaţi creşte în ordinea γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 şi α-FeOOH. Aceeaşi ordine se păstrează şi în cazul hexaferitei de stronţiu pentru reactivitatea chimică a oxizilor respectivi, determinată prin această metodă.

Aceste studii subliniază posibilitatea folosirii goethitei la prepararea feritelor magnetic dure de bariu şi de stronţiu, cu efectele economice presupuse.

În figura 3 sînt prezentate rezultatele determinărilor de reactivitate chimică a oxizilor de fier folosiţi în pirosinteza feritelor magnetic moi de mangan—zinc (M) şi de nichel zinc (N).

Pirosinteza feritelor, pentru toate compoziţiile luate în studiu, începe la 600°C. Procesul este mult mai intens în cazul feritelor de nichel—zinc. La această temperatură mai puţin reactiv s-a dovedit a fi trioxidul de fier de forma α-Fe_2O_3, pentru ambele sortimente de ferite moi. Reactivitatea chimică mai mare o prezintă forma γ-Fe_2O_3, în cazul feritei de mangan—zinc şi forma α-Fe_2OOH, pentru ferita de nichel—zinc.

Pirosinteza feritei de mangan—zinc se desfăşoară lent în intervalul 700—900°C, procesul intensificîndu-se

puternic peste 900°C. Acest fapt este evidențiat cu pregnanță în cazul compoziției M_1, subliniind reactivitatea chimică mai mare a trioxidului de fier forma α-Fe_2O_3, urmată de a sortimentelor γ-Fe_2O_3 și α-FeOOH.

În cazul compozițiilor pentru ferita de mangan—zinc inițial se formează ferita de zinc la temperatura de 750°C [4], iar în intervalul de temperatură 750—900°C are loc procesul de formare a feritei de mangan—zinc.

Creșterea bruscă a vitezei de formare a feritei de mangan—zinc se explică prin difuziunea ionilor nereacționați și prin rearanjarea cationilor în rețeaua cristalină a spinelului rezultat.

Pirosinteza feritei de nichel—zinc decurge după un mecanism asemănător cu cel al feritei de mangan—zinc, însă procesul este mult mai intens.

Reactivitatea chimică mai mare rezultată din sinteza feritei de nichel—zinc o prezintă trioxidul de fier forma alotropă γ-Fe_2O_3, urmată de α-FeOOH și α-Fe_2O_3.

Curbele de scădere a cantității de trioxid de fier pentru amestecurile M și N, din figura 3, concordă cu desfășurarea reacțiilor de formare a feritelor de mangan—zinc și nichel—zinc.

Studiul pirosintezei feritelor de mangan—zinc și nichel—zinc marchează diferența de reactivitate chimică a oxizilor de fier experimentați — α-Fe_2O_3; γ-Fe_2O_3 și α-FeOOH — în prepararea feritelor magnetic moi, determinată prin cele două metode, în limitele unor intervale de temperatură înguste.

Concluzii

În lucrare s-a studiat, în condiții izoterme și neizoterme, influența caracteristicilor fizico-chimice principale ale oxizilor de fier, α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 și α-FeOOH asupra reactivității chimice în reacția de formare a feritelor magnetic dure, de bariu și stronțiu, și a feritelor magnetic moi, de mangan—zinc și nichel—zinc.

La sinteza feritelor magnetic dure de bariu și stronțiu reactivitatea cea mai mare a avut-o oxihidroxidul de fier — α-FeOOH —, urmat de trioxidul de fier, forma α-Fe_2O_3 și γ-Fe_2O_3.

În sinteza feritelor de mangan—zinc, cel mai reactiv s-a dovedit a fi trioxidul de fier, α-Fe_2O_3 urmat de γ-Fe_2O_3 și de α-FeOOH, în timp ce la feritele de nichel-zinc reactivitatea cea mai mare a avut-o trioxidul de fier forma γ-Fe_2O_3, urmat de α-FeOOH și de α-Fe_2O_3.

Studiul reactivității chimice a oxizilor de fier utilizați la prepararea feritelor evidențiază avantajul folosirii goethitei în pirosinteza feritelor de bariu și de stronțiu și a trioxidului de fier forma alotropă γ-Fe_2O_3 în pirosinteza feritei de nichel-zinc.

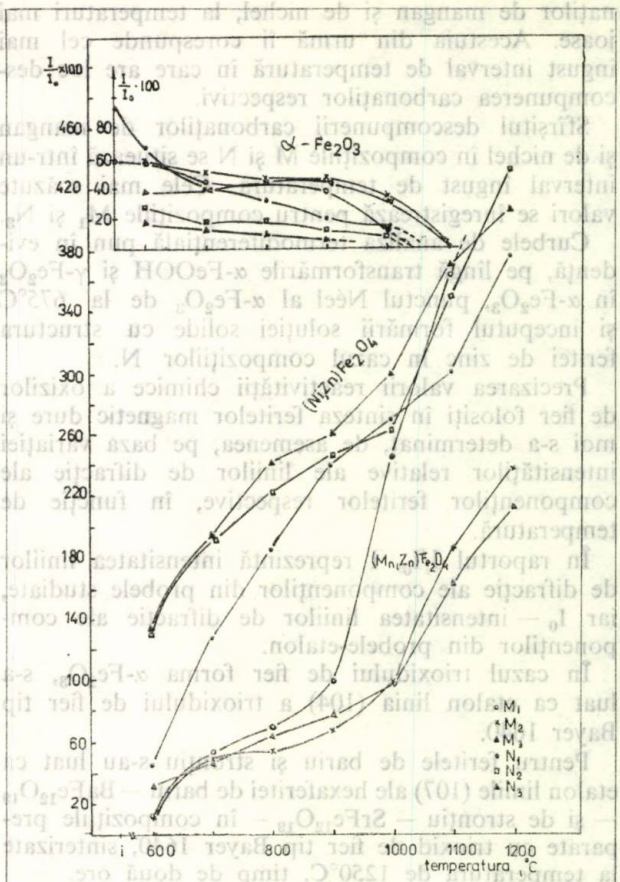


Fig. 3. Variația cu temperatura a intensităților liniilor de difracție a razelor X la formarea feritelor de mangan—zinc și nichel—zinc.

Bibliografie

1. KRIGER, E. M. și TRETIAKOV, Iu. D., J. Neorg. Him., 16, nr. 10, 1971, p. 2875.
2. KRISHNAMURTHY, K. R., GOPALAKRISHNAN, J., ARAVAMUDAN, G. și SASTRI, M.V.C. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1974, p.569.
3. STEPHENS, R. A., Amer. Ceram. Soc. Bull., 38, 1959, p. 106.
4. CHOL, G. și DAMAY F., Bull. Soc. Franc. Ceram. 75, 1975, p. 61.
5. WULLKOPF, H., Int. J. Magnetism, 5, 1973, p. 147.
6. BYE, G.C. și HOWARD, C. R., J. Appl. Chem. Biotechnol., 22, 1972, p. 1053.
7. SUCHET, J., Bull. Soc. Franc. Ceram., 33, 1956, p. 33.
8. HABEREY, F., VELICESCU, M. și KOCKEL, A., Int. J. Magnetism, 5, 1973, p. 161.
9. WULLKOPF, H., Int. J. Magnetism, 3, 1972, p. 179.
10. BERETKA, J. și BROWN T., Aust. J. Chem., 24, 1971, p. 237.
11. ECONOMOS, G. și CLEVENGER, T. R. jr., J. Amer. Ceram. Soc., 43, 1960, p. 48.
12. GALLAGHER, P. K., JOHNSON, D. W., SCHREY, F. jr. și NITTI D. J., Amer. Ceram. Soc. Bull., 52, 1973, p. 842.
13. KLUG H. P. și L. E. ALEXANDER, "X-ray Diffraction Procedures for Pollycrystalline and Amorphous Materials", J. Wiley & Sons Inc. New York, London, Sydney, 1966.
14. HABEREY, F. și KOCKEL, A., IEEE Trans. Magnetics, MAG. 12, nr. 6, 1976, p. 983.

Intrat în redacție: 4. III. 1981.

CONSTANȚA GHEORGHIU
AURELIA MEGHEA
CORNELIA GURAN

Bromo-oxo-complecși ai molibdenului (V) cu derivați de biguanidină. II

C.Z. 546.775—386

În lucrare se prezintă datele RES ale unor combinații complexe ale Mo(V) cu derivați de biguanidină. În soluții de HBr 9M s-au pus în evidență existența echilibrului dimer diamagnetic ⇌ monomer paramagnetic. Pe baza spectrelor electronice și a datelor RES în pulberi policristaline se fac presupuneri cu privire la geometria octaedrică, distorsionată tetragonal pentru compușii $RBigH_2[MoOBr_5]$. De asemenea, comparînd parametrii spectrelor RES pentru o serie de halogenoderivați ai Mo(V), se observă creșterea gradului de covalență a legăturii metal—ligand la trecerea de la fluorola iodo-oxo-derivați.

RES data of some coordination compounds of Mo(V) with biguanidine derivates are presented. In HBr 9M solutions an equilibrium between the diamagnetic dimer and the paramagnetic monomer is evidenced. Using electronic spectra and the RES data from polycrystalline powders assumptions regarding the geometry of the compounds are made. The comparison of the RES spectra parameters for the halogene derivatives of the Mo(V) showed the growth of the covalence degree of the metal-ligand from fluoro to iodo-oxo-derivatives.

В работе излагаются данные по ЭСР некоторых комплексных соединений Mo(V) с производными бигуанидина. В HBr 9M растворах выявлено существование равновесия диамагнитный димер ⇌ парамагнитный мономер. На основе электронных спектров и данных ЭСР в поликристаллических порошках делаются предположения об октаэдрической, тетрагонально искаженной геометрии соединений $RBigH_2[MoOBr_5]$.

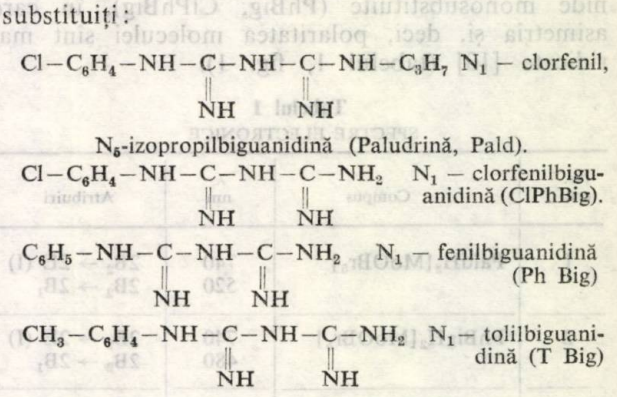
При сопоставлении параметров ЭСР спектров ряда галопроизводных Mo(V) выявлено увеличение степени ковалентности связи металл — лиганд при переходе от фтор — к иодо — оксо — производным.

Molibdenul este un microelement important, care participă, într-o serie de reacții biochimice de oxidoreducere la nivelul unor enzime, la reducerea azotaților sau la fixarea azotului din plante.

Acest element prezintă o pronunțată capacitate de coordinare cu liganzi ce conțin oxigen, azot, sulf, conducînd în diferite condiții de reacție la monomeri, dimeri sau polimeri [1—3].

Partea experimentală

Compușii monomeri și dimeri $RBigH_2[MoOBr_5]$, $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ au fost preparați conform datelor prezentate într-o notă anterioară [4]. S-au folosit derivați de biguanidină aril- sau alchil-substituiți:



Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate pe un aparat VSU-2, în pastilă cu MgO.

Spectrele de vibrație în infraroșu au fost înregistrate pe un aparat Zeiss UR 20, în pastilă cu KBr.

Prof. dr. doc. CONSTANȚA GHEORGHIU, dr. chim. AURELIA MEGHEA și dr. chim. CORNELIA GURAN, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

Spectrele RES s-au înregistrat atît în soluţie de dimetilformamidă şi HBr 9M, cît şi sub formă de pulberi policristaline, folosind un spectrometru tip ART 5 — IFIN Bucureşti, în banda de frecvenţe X (9060 M Hz), cu modulaţia cîmpului magnetic de 100 KHz.

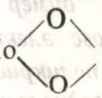
Rezultate şi discuţii

La dizolvarea trioxidului de molibden (MoO_3) în mediu puternic acid (HBr 9M) s-au putut pune în evidenţă oxohalogenospecii monomere. Prin modificarea *p*H-ului (pînă la 8—10) sau la diluarea soluţiei, speciile monomere, în urma unor echilibre hidrolitice, conduc la dimeri [5, 6]:

$$[MoOBr_5]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [MoOBr_4(H_2O)]^- + Br^-$$
$$2[MoOBr_4(H_2O)]^- \rightleftharpoons [Mo_2O_3Br_8]^{4-} + 2H^+ + H_2O$$
$$[Mo_2O_3Br_8]^{4-} + H_2O \rightleftharpoons [Mo_2O_2(OH)_2Br_6]^{2-} + 2Br^-$$
$$[Mo_2O_2(OH)_2Br_6]^{2-} \rightleftharpoons [Mo_2O_2(OH)_4Br_4]^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$
$$[Mo_2O_2(OH)_4Br_4]^{2-} \rightleftharpoons [Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]^{2-}$$

Adăugînd în mediul de reacţie derivaţi de biguanidină alchil- sau aril- substituiţi, RBig, la diferite *p*H-uri, s-au putut separa din soluţie speciile monomere $RBigH_2[MoOBr_5]$, ce conţin ionul $[MoOBr_5]^{2-}$ şi speciile dimere $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$, ce conţin ionul $[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]^{2-}$ [4].

Spectrele în infraroşu ale compuşilor pun în evidenţă prezenţa unor benzi puternice în regiunea 980—990 cm^{-1}, atribuite vibraţiei de întindere a legăturii Mo—O.

Pentru dimerii $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ s-a identificat banda de la 765 cm^{-1}, caracteristică vibraţiilor punţii duble de oxigen,  Mo[7—9].

De asemenea, în spectrele în IR se regăsesc toate benzile caracteristice derivaţilor de biguanidină, semnalîndu-se mici deplasări în urma efectului de coordinare.

Caracteristicile spectrelor electronice în reflexie confirmă existenţa unităţii $[MoOBr_5]^{2-}$ în speciile monomere.

Analizînd intensităţile relative ale celor două benzi, se observă că efectul transferului de sarcină este mai pronunţat în combinaţiile cu liganzi biguanide monosubstituite (PhBig, ClPhBig), în care asimetria şi, deci, polaritatea moleculei sînt mai ridicate [10] (tabelul 1, fig. 1).

Tabelul 1
SPECTRE ELECTRONICE

Nr. crt.	Compus	λ nm	Atribuiri
1	$PaldH_2[MoOBr_5]$	740 520	$2B_2 \rightarrow 2E$ (I) $2B_2 \rightarrow 2B_1$
2	$PhBigH_2[MoOBr_5]$	740 480	$2B_2 \rightarrow 2E$ (I) $2B_2 \rightarrow 2B_1$
3	$ClPhBigH_2[MoOBr_5]$	696 470	$2B_2 \rightarrow 2E$ (I) $2B_2 \rightarrow 2B_1$
4	$TBigH_2[MoOBr_5]$	740 480	$2B_2 \rightarrow 2E$ (I) $2B_2 \rightarrow 2B_1$

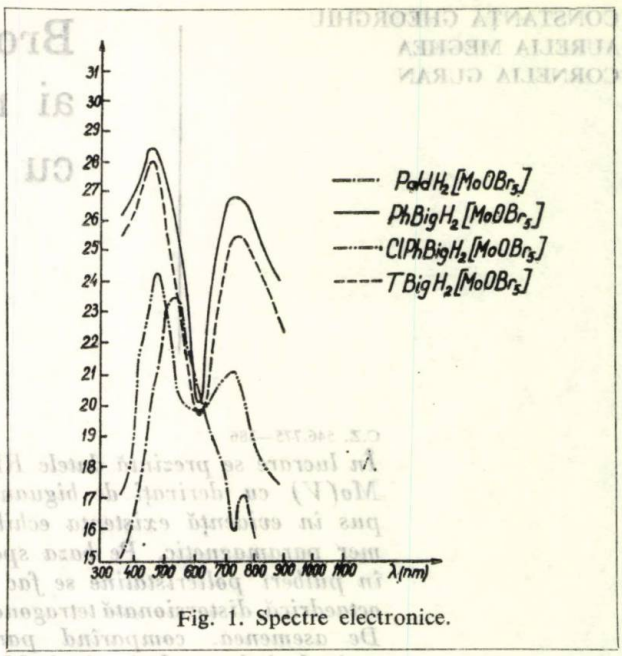


Fig. 1. Spectre electronice.

Întrucît se consideră că liganzii participă la coordinare în aceste combinaţii în forma diprotonată (LH_2^{2+}), bazicitatea acestor diamine ar trebui să scadă în ordinea:

TBig > PhBig > ClPhBig > Pald.

deoarece paludrina prezintă ambele grupe amino-terminale substituite, deci funcţionează ca grupe amino-secundare, în timp ce în primele trei biguanide o grupare amino-terminală este primară, iar cealaltă secundară.

Bazicitatea mai mică a paludrinei determină, deci, şi o capacitate mai redusă de protonare şi, deci, de formare a compuşilor coordinativi ai Mo(V). Această presupunere este confirmată şi de dificultăţile de preparare, de instabilitatea compusului, precum şi de intensitatea mai scăzută şi forma mai nerezolvată a spectrelor în IR şi RES.

Combinaţiile monomere au prezentat atît în soluţie (DMF şi HBr 9M), cît şi în pulberi policristaline spectre de RES intense chiar la temperatura camerei, spre deosebire de oxocloromolibdaţi similari, în care cationul este anorganic sau mai puţin voluminos [11].

În soluţie se obţine un semnal izotrop, cu $g = 1{,}993$ şi $a = 42$ G (fig. 2). Linia centrală este atribuită izotopilor paramagnetici ai Mo(V) (proporţie naturală 75%), iar cele şase linii mai slabe de structură hiperfină se datoresc interacţiunii cu nucleele ^{95}Mo şi ^{97}Mo, cu moment magnetic nuclear cu spin $I = 5/2$.

Dimerii, în soluţie de dimetilformamidă, nu prezintă nici un semnal, dar în HBr 9M se regăseşte spectrul caracteristic monomerilor, ceea ce indică existenţa în aceste condiţii a echilibrului dimer diamagnetic-monomer paramagnetic:

$$RBigH_2[MoOBr_5] \underset{pH=1}{\overset{pH=8-10}{\rightleftharpoons}} (RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$$

Combinaţiile monomere de tip $RBigH_2[MoOBr_5]$ au prezentat sub formă de pulberi policristaline

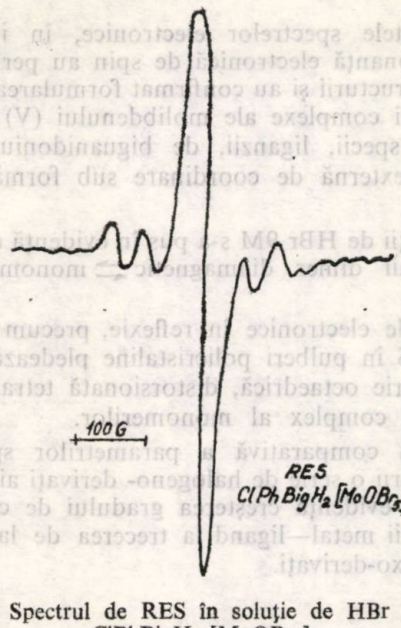


Fig. 2. Spectrul de RES în soluție de HBr 9M al $ClPhBigH_2$ $[MoOBr_5]$.

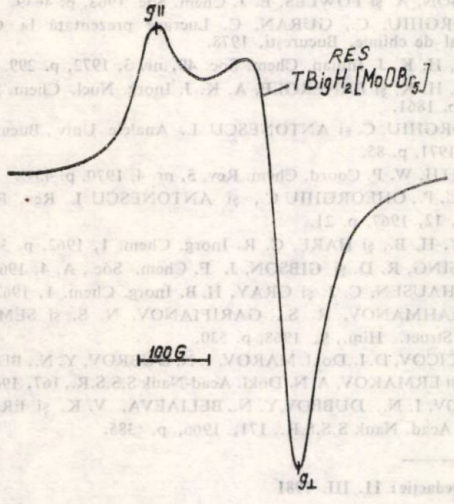


Fig. 3. Spectrul de RES în pulbere policristalină al $TBigH_2$ $[MoOBr_5]$.

semnale deosebit de intense, cu o marcată anizotropie axială pentru derivații fenilbiguanidinei cu $g_{||} > g_{\perp}$ (fig. 3). Aceasta pledează pentru o geometrie octaedrică distorsionată tetragonal în monomeri.

Ionii de biguanidoniu din sfera externă de coordinație practic nu modifică parametrii spectrali de RES, pentru compușii cu tolil, clorfenilbiguanidină și paludrină.

Tensorii anizotropi ai spectrelor de RES $g_{||}$ și $g_{\perp}$ determinați experimental în pulberi policristaline au fost obținuți și pe baza unui calcul ce corelează acești parametri cu funcțiile de undă ale orbitalelor moleculare și cu energiile tranzițiilor din spectrele electronice.

Folosind modelul lui Balhausen și Gray [12], care consideră electronul impar plasat în orbitalul neliant $B_2(dxy)$ și definește orbitalele antiliante, ca:

$$\Psi^*_{\tilde{a}} = C^*_1 \Phi_{(M)} + C^*_2 \Phi_{(L)} \qquad (1)$$

rezultă:

$$g_{||} = 2\left[1 - 4(C^*_1)^2 \xi_M / \Delta E(^2B_2 - {}^2B_1)\right] \qquad (2)$$

$$g_{\perp} = 2\left[1 - (C^*_1)^2 \xi_M / \Delta E(^2B_2 - {}^2E)\right] \qquad (3)$$

unde

ξ_M este constanta de cuplaj spin-orbită pentru configurația d^1 a molibdenului (V).

Valorile coeficienților (C^*_1) ξ_M pentru ionul $[MoOBr_5]^{2-}$ s-au obținut înlocuind parametrii $g_{||}$ și $g_{\perp}$ experimentali [11] în ecuațiile (2) și (3), similar procedeului folosit de Dowsing și Gibson pentru oxoanionul $[MoOCl_5]^{2-}$.

Noi am găsit (C^*_1) $\xi_M = 90$ pentru $g_{||}$ și 473 pentru $g_{\perp}$. Energiile celor două tranziții electronice au fost obținute din spectrele în reflexie ale combinațiilor preparate (tabelul 1).

Valorile prezentate în tabelul 2 indică o concordanță satisfăcătoare între valorile experimentale și calculate.

Comparînd datele RES obținute la acești oxobromomolibdați de biguanidoniu cu date existente

Tabelul 2

PARAMETRI RES AI COMPUȘILOR $RBigH_2$ $[MoOBr_5]$

Nr. crt.	Compus	Experimental		Calculat	
		$g_{||}$	$g_{\perp}$	$g_{||}$	$g_{\perp}$
1	$[MoOBr_5]^{2-}$	2 092	1 944	* 2 092	* 1 944
2	Pald $H_2[MoOBr_5]$	2 080	1 984	2 102	1 946
3	$PhBigH_2[MoOBr_5]$	2 086	1 966	2 094	1 946
4	$ClPhBigH_2[MoOBr_5]$	2 083	1 964	2 094	1 946
5	$TBigH_2[MoOBr_5]$	2 074	1 966	2 094	1 938

* Date din literatură [11].

în literatură referitoare la alți halogeno-derivați (tabelul 3) se observă creșterea factorului $g_{izotrop}$ și scăderea valorii constantei de scindare hiperfină

Tabelul 3

PARAMETRI RES AI UNOR OXOSPECII ALE Mo(V)

Nr. crt.	Compus	g_{izo}	A_{izo}	$g_{\|\|}$	$g_{\perp}$	Indicație bibliografică
1	$[MoOF_5]^{2-}$	1 906	70	1 874	1 918	[13]
2	$[MoOCl_5]^{2-}$	1 948	47	1 963	1 940	[11]
3	$[MoOCl_4Br]^{2-}$	1.960	48	—	—	[14]
4	$[MoOCl_3Br_2]^{2-}$	1 970	47	—	—	[14]
5	$[MoOCl_2Br_3]^{2-}$	1 983	45	—	—	[14]
6	$[MoOBr_5]^{2-}$	1 993	42	2 090	1 945	[11]
7	$[MoOCl_4]^{-}$	1 950	—	—	—	[15]
8	$[MoOI_4]^{-}$	2 058	—	2 258	1,97	[15]

izotropă la trecerea de la fluoro la iododerivați. Îngustarea scindării hiperfine este o măsură a creșterii gradului de covalență a legăturii metal—ligand, în urma creșterii delocalizării electronului impar și scăderea densității electronice pe metal.

Natura paramagnetismului acestor monomeri în pulberi policristaline este încă destul de controversată [11], propunîndu-se un mecanism de schimb feromagnetic între atomii de molibden din unități învecinate sau interacții cu transfer de sarcină între ionul central și liganzii din sfera internă și externă de coordinare.

Pentru elucidarea acestor probleme sînt necesare în continuare determinări de magnetism pentru a preciza aportul spinilor impari și a interacțiunilor dintre ei, precum și analizarea altor compuși coordinativi ai Mo (V).

Concluzii

Rezultatele spectrelor electronice, în infraroșu și de rezonanță electronică de spin au permis elucidarea structurii și au confirmat formularea acestor combinații complexe ale molibdenului (V) ca bromo-oxo- specii, liganzii, de biguanidoniu intrînd în sfera externă de coordinare sub formă diprotonată.

În soluții de HBr 9M s-a pus în evidență existența echilibrului dimer diamagnetic $\rightleftarrows$ monomer paramagnetic.

Spectrele electronice în reflexie, precum și spectrele RES în pulberi policristaline pledează pentru o geometrie octaedrică, distorsionată tetragonal în dianionul complex al monomerilor.

Analiza comparativă a parametrilor spectrelor RES pentru o serie de halogeno- derivați ai Mo (V) scoate în evidență creșterea gradului de covalență al legăturii metal—ligand la trecerea de la fluoro- la iodo-oxo-derivați.

Bibliografie

1. MITCHELL, P. C. Coord. Chim. Rev. 1, nr. 3, 1966, p. 315.
2. SPIVACK, B. Coord. Chem. Rev. 17, nr. 2/3, 1975, p. 99.
3. BRIDSON, A. și FOWLES, E. J. Chem. Soc. 1963, p. 4649.
4. GHEORGHIU, C., GURAN, C. Lucrare prezentată la Congresul național de chimie, București, 1978.
5. SAHA, H. K. J. Indian, Chem. Soc. 49, nr. 3, 1972, p. 299.
6. SAHA. H. K. și BANERGEE, A. K. J. Inorg. Nucl. Chem. 34, nr. 6, 1972, p. 1861.
7. GHEORGHIU. C. și ANTONESCU L. Analele Univ. București, 20, nr. 2, 1971, p. 85.
8. GRIFITH, W. P. Coord. Chem. Rev. 5, nr. 4, 1970, p. 459.
9. SPACU, P., GHEORGHIU C., și ANTONESCU L. Rev. Roum. de Chem. 12, 1967, p. 21.
10. GRAY, H. B., și HARE, C. R. Inorg. Chem. 1, 1962, p. 363.
11. DOWSING, R. D. și GIBSON, J. F. Chem. Soc., A, 4, 1967, p. 665.
12. BALLHAUSEN, C. J. și GRAY, H. B. Inorg. Chem. 1, 1962, p. 111.
13. ABDRAHMANOV, R. S., GARIFIANOV, N. S. și SEMENOVA, E. I. Struct. Him., 9, 1968, p. 530.
14. RIABCICOV, D. I.,Dokl. MAROV, I. N, DUBROV, Y. N., BELIAEVA, V. K. și ERMAKOV, A. N. Dokl. Acad-Nauk S.S.S.R., 167, 1966, p. 629,
15. MAROV, I. N., DUBBOV,Y. N.. BELIAEVA, V. K, și ERMAKOV, A. N. Acad. Nauk S.S.S.R., 171, 1966, p. 385.

Intrat în redacție: 11. III. 1981

brevet

REACTOR PENTRU FABRICAREA ACIDULUI FOSFORIC

Brevet R.S.R. Nr. 67651

Invenția se referă la un reactor pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, pornind de la fosfat natural care se dezagregă cu acid sulfuric, cu formarea sulfatului de calciu ca produs secundar.

Reactorul este alcătuit dintr-o cuvă cilindrică. În interiorul reactorului se delimitează, cu pereți, un compartiment de preamestecare a reactanților, un compartiment de deversare, un compartiment în care se finalizează descompunerea fosfatului natural și un compartiment în care se desăvîrșește procesul de cristalizare a sulfatului de calciu; aceste compartimente asigură atît preamestecarea reactanților, cît și reacția propriu-zisă. Unul din pereți, de formă sinusoidală, asigură dirijarea circulației amestecului de reactanți cu o perioadă de deplasare care ține seama de necesitățile procesului în fiecare fază de reacție: preamestecare, descompunere, formarea cistalelor, creșterea cristalelor.

Reactorul prezintă următoarele avantaje:

— permite controlul și corectarea amestecului de reactanți pe parcursul desfășurării reacției, în diverse zone ale reactorului;

— asigură un randament superior de recuperare a P_2O_5 din fosfatul natural;

— constituie un sistem constructiv, simplu și robust;

— îmbină în mod optim avantajele reactoarelor în cascadă cu avantajele unui unic reactor.

Dosar nr. 92938 Int. Cl²: Co1B25/18
Data înregistrării: 18.01.1978 CO1B25/22
Data publicării: 31.01.1981 Titular: IITPIC, București

CONSTANTIN FIROIU
MARIA CONSTANTINESCU
MIRELA IVAN

Alcalinizarea electrochimică a apelor de zăcămînt de ţiţei

C.Z. 551.494:622.323

Alcalinizarea electrochimică a apelor de zăcămînt de ţiţei la orice valoare a pH-ului este posibilă, procedeul fiind convenabil sub aspect tehnico-economic. Parametrii care au influenţă hotărîtoare asupra procesului de electroliză sînt densitatea de curent şi debitul de alimentare ale electrolizorului cu soluţiile supuse prelucrării.

The electrochemical alkalinization of oil deposit waters can be performed at any pH value by a technical-economically convenient process. The current density and the feed rate of the electrolyzer with the solutions subjected to the processing are the main parameters which influence electrolysis.

Доказана возможность электрохимического выщелачивания вод нефтеносных месторождений при любом значении pH. Способ является выгодным в технико — экономическом отношении. Решающими параметрами процесса электролиза являются плотность тока и величина подачи обрабатываемых растворов в электролизер.

În contextul elaborării unor soluţii îmbunătăţite şi noi, pentru creşterea fondului final de recuperare a ţiţeiului, s-a recurs la alcalinizarea apelor de zăcămînt. Din analiza apelor reziduale provenite de la diferite staţii de exploatare, reiese că *p*H-ul acestor ape este cuprins în domeniul 6,6—6,8 şi că principalul agent de mineralizare îl constituie clorura de sodiu. Pentru a se obţine un *p*H în domeniul bazic, se recurge la adăugarea de hidroxid alcalin în apă.

În această lucrare se expun rezultatele experimentale obţinute în urma studiului întreprins privind alcalinizarea apelor de zăcămînt pe cale electrochimică. Totuşi, tema propusă prezintă două particularităţi faţă de procedeul de electroliză a clorurii de sodiu ca catod solid, pentru obţinerea industrială a clorului şi hidroxidului de sodiu, şi anume:

— concentraţia mult mai mică a clorurii de sodiu în apă (cîteva zeci de grame la litru, faţă de electrolitul aproape saturat, de 310 g/l);

— conţinutul redus de hidroxid, care să confere soluţiilor un *p*H cuprins între 8 şi 9.

Ţinînd cont de aceste cerinţe, s-a tras concluzia că nici un tip din electrolizoarele existente în exploatare nu poate fi adoptat pentru alcalinizarea apelor de zăcămînt şi a fost necesar să se conceapă un electrolizor care să corespundă cerinţelor impuse.

1. Aparatura şi metoda de lucru

În urma încercării cîtorva tipuri de electrolizoare, s-a ajuns la soluţia constructivă convenabilă, care a servit la obţinerea rezultatelor experimentale prezentate în această lucrare. Instalaţia cu care s-a lucrat în condiţii de laborator este redată schematic în figura 1. Ea se compune din electrolizorul *1*, vasul de presiune *2*, de la care se face alimentarea cu soluţie de clorură de sodiu, sursa de curent continuu *3*, ampermetrul *4* pentru măsurarea curentului electric în circuit, voltmetrul *5* pentru măsurarea tensiunii de lucru, reostatul cu ploturi *6* pentru reglarea grosieră a curentului electric, reostatul cu cursor mobil *7*, pentru reglarea fină a curentului electric şi vasul de colectare a apei alcalinizate *8*.

Electrolizorul din plexiglas, avînd un volum de 2 l, se compune dintr-un corp paralelipipedic şi un capac, în care sînt fixaţi electrozii — patru anozi din grafit şi doi catozi din oţel, cu suprafaţa totală de 2,5 dm^2 (fig. 2). Corpul celulei este împărţit în interior în două compartimente anodice şi un compartiment catodic, cu ajutorul a doi pereţi din material poros, cu rol de diafragmă. Pentru etanşarea celulei s-a recurs la o închidere hidraulică a capacului. În condiţii de laborator această soluţie constructivă a fost avantajoasă, deoarece a permis montarea şi demontarea rapidă a capacului, ori de cîte ori a fost nevoie.

S-a adoptat ideea electrolizorului cu funcţionare continuă, din considerente practice: investiţii mai mici, exploatare mai comodă şi eficientă şi supra-

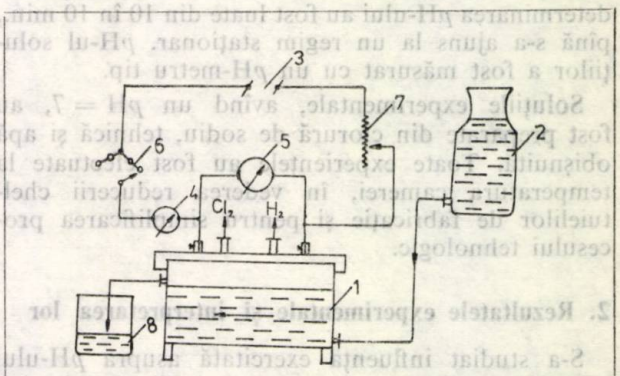


Fig. 1. Schema instalaţiei de electroliză în condiţii de laborator:
1—electrolizorul; *2*—vasul de presiune; *3*—sursa de curent continuu; *4*—ampermetrul; *5*—voltmetrul; *6* şi *7*—reostate; *8*—vas colector

Prof. dr. ing. CONSTANTIN FIROIU, dr. ing. MARIA CONSTANTINESCU şi ing. MIRELA IVAN, Institutul politehnic-Bucureşti, Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.

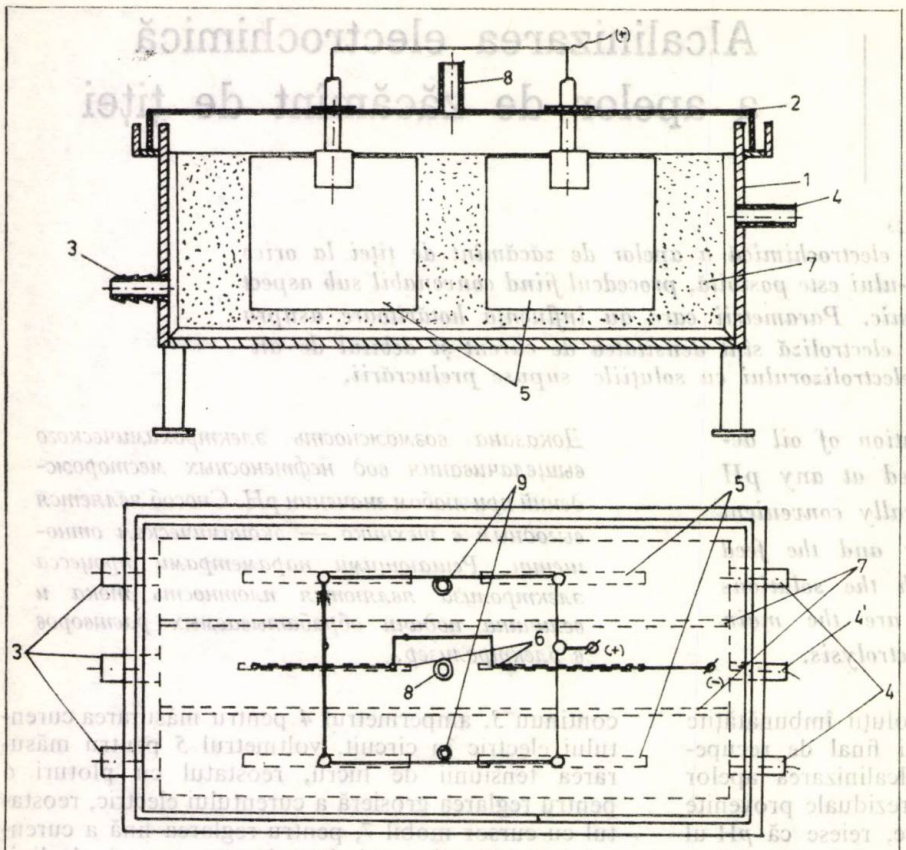


Fig. 2. Schiţa electrolizorului experimentat:
1—corpul cuvei; *2*—capac; *3*—ştuţ de alimentare cu soluţie; *4,4'*—ştuţ de evacuare a soluţiei; *5*—anozi; *6*—catod; *7*—diafragmă; *8*—ştuţ de evacuare hidrogen; *9*—ştuţ de evacuare clor.

faţă mai mică de amplasare. S-au putut realiza debite de alimentare de 45 l/h, adică un debit de circa 22 ori volumul celulei de lucru.

Vasul de presiune, cu o capacitate de 10 l, a fost montat la o înălţime de 1 m şi menţinut plin cu soluţie în timpul experienţelor, pentru a se asigura un debit constant de soluţie.

Alimentarea cu soluţie de clorură de sodiu s-a făcut separat pentru cele trei compartimente, prin tuburi de cauciuc, care au permis reglarea debitelor cu ajutorul unor cleme. După electroliză, soluţiile din cele trei compartimente s-au amestecat, rezultînd o soluţie alcalină, al cărui *p*H depinde de condiţiile de lucru. Probele de electrolit pentru determinarea *p*H-ului au fost luate din 10 în 10 min., pînă s-a ajuns la un regim staţionar. *p*H-ul soluţiilor a fost măsurat cu un *p*H-metru tip.

Soluţiile experimentale, avînd un $pH = 7$, au fost preparate din clorură de sodiu, tehnică şi apă obişnuită. Toate experienţele au fost efectuate la temperatura camerei, în vederea reducerii cheltuielilor de fabricaţie şi pentru simplificarea procesului tehnologic.

2. Rezultatele experimentale şi interpretarea lor

S-a studiat influenţa exercitată asupra *p*H-ului soluţiilor prelucrate, asupra tensiunii electrice de lucru şi asupra consumului de energie electrică de către următorii parametri: debitul de alimentare cu soluţie, densitatea de curent catodică, raportul dintre debitul catodic şi debitul anodic, concentraţia soluţiilor de clorură de sodiu.

Influenţa debitului de alimentare. Au fost efectuate experienţe cu aceleaşi debite pentru fiecare din cele trei compartimente şi apoi cu variaţia debitului în spaţiul catodic, faţă de debitul din spaţiile anodice. Influenţa acestui parametru a fost studiată pentru soluţii cu două concentraţii de clorură de sodiu (15 şi 50 g/l), la o densitate de curent catodică de 1,2 A/dm^2. S-au folosit următoarele debite totale de saramură: 18, 27, 36 şi 45 l/h, repartizate în celulă astfel: 1/3 pentru compartimentul catodic şi 2/3 pentru cele două compartimente anodice.

Din diagrama prezentată în figura 3 se constată că la ambii electroliţi studiaţi mărirea debitului de alimentare produce micşorarea *p*H-ului. Astfel, de la $pH = 9,5$, pentru debitul de 18 l/h, se ajunge la $pH = 8,8$, pentru debitul de 45 l/h.

Influenţa densităţii de curent. Acest parametru s-a studiat pentru valorile: 0,6; 1,2; 2,0 şi 2,8 A/dm^2 pentru electroliţii cu 50 şi 100 g/l NaCl, la un debit de alimentare de 27 l/h.

Din rezultatele experimentale prezentate în figura 4 se vede că, în comparaţie cu debitul de alimentare, densitatea de curent exercită o influenţă puternică asupra *p*H-ului. De exemplu, creşterea densităţii de curent de la 0,6 la 2,8 A/dm^2 provoacă mărirea *p*H-ului de la 8,5 la 10, pentru soluţia cu 50 g/l NaCl, şi de la 8,8 la 10,2, pentru soluţia cu 100 g/l NaCl.

Influenţa raportului dintre debitul catodic (V_c) şi debitul anodic (V_a). Pentru a se stabili influenţa acestui parametru s-au ales cinci rapoarte V_c/V_a: 1/6; 1/3; 1/2; 1/5 şi 1/1,2. Experienţele au fost

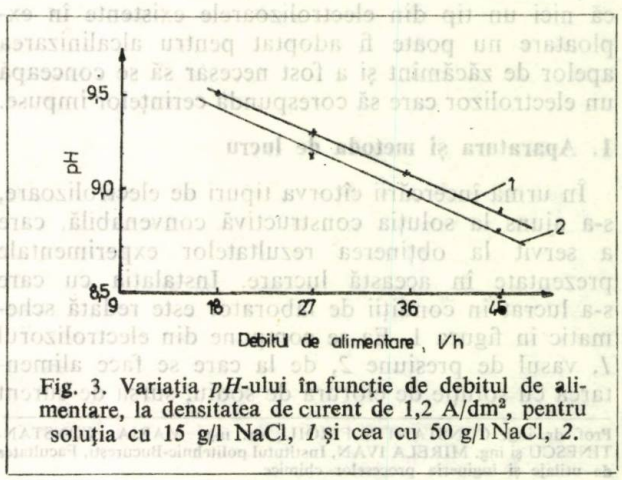


Fig. 3. Variaţia *p*H-ului în funcţie de debitul de alimentare, la densitatea de curent de 1,2 A/dm^2, pentru soluţia cu 15 g/l NaCl, *1* şi cea cu 50 g/l NaCl, *2*.

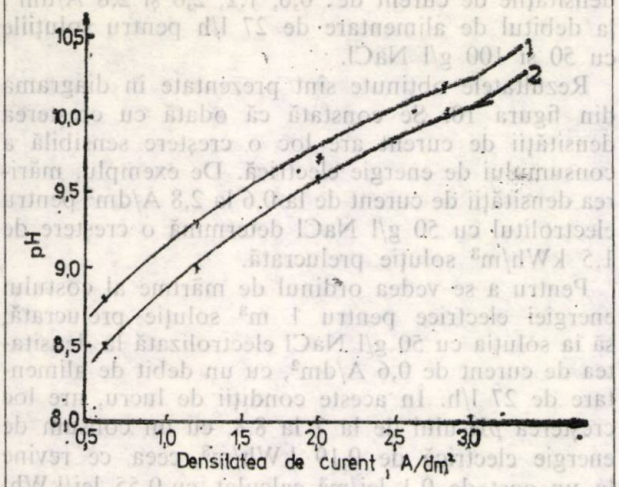


Fig. 4. Variația *p*H-ului în funcție de densitatea de curent, la debitul de alimentare de 27 l/h, pentru soluția cu 50 g/l NaCl, *1* și cea cu 100 g/l NaCl, *2*.

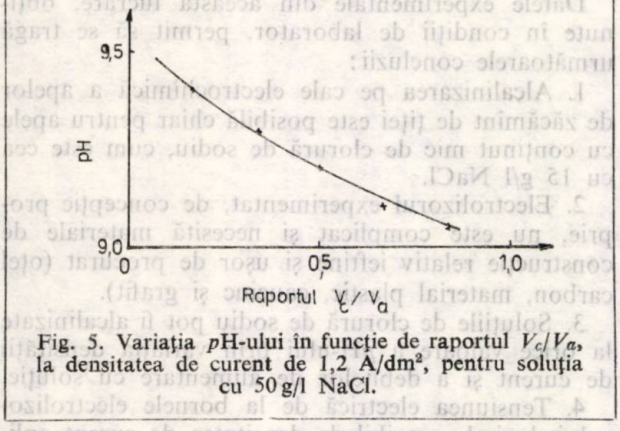


Fig. 5. Variația *p*H-ului în funcție de raportul V_c/V_a, la densitatea de curent de 1,2 A/dm², pentru soluția cu 50 g/l NaCl.

efectuate cu electrolitul de 50 g/l NaCl, la densitatea de curent de 1,2 A/dm².

Diagrama din figura 5 arată că variația debitului de alimentare din spațiul catodic în raport cu cel din spațiile anodice are o influență relativ mică, în sensul că mărimea raportului V_c/V_a duce la o ușoară creștere a *p*H-ului de la 9,4 la 9,1. Explicația micșorării *p*H-ului cu raportul V_c/V_a constă în faptul că aceeași cantitate de hidroxid de sodiu rezultată în timpul electrolizei se află dizolvată într-o cantitate de soluție din ce în ce mai mare.

Influența concentrației soluției de clorură de sodiu. Au fost luate în considerație trei concentrații: 15, 50 și 100 g/l. S-a lucrat cu densitatea de curent de 1,2 A/dm² și debitul de alimentare de 27 l/h.

Rezultatele experimentale prezentate în figura 6 indică o scădere foarte mică a *p*H-ului pe un interval mare al concentrației de clorură de sodiu. Acest lucru constituie un important avantaj al procedeului electrochimic de alcalinizare a apelor de zăcământ, deoarece *p*H-ul pe care dorim să-l obținem practic nu depinde de concentrația în clorură de sodiu. În intervalul de 15 -100 g/l NaCl are loc o variație de numai 0,3 unități *p*H.

Tensiunea electrică de lucru

Influența debitului de alimentare. Au fost măsurate tensiunile electrice la bornele electrolizorului pentru debitele de: 18, 27, 36 și 45 l/h, la densitatea de curent de 1,2 A/dm², pentru soluțiile cu 15 și 50 g/l NaCl (fig. 7).

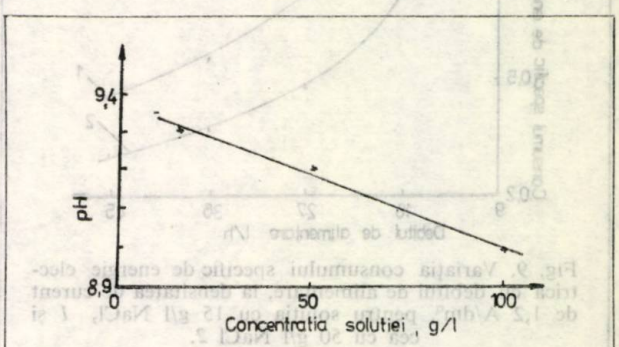
Tensiunea de lucru crește cu debitul de alimentare, ea fiind ceva mai pronunțată la electrolitul cu 15 g/l NaCl, decît la cel cu 50 g/l NaCl. Astfel, mărirea debitului de la 18 la 45 l/h provoacă o mărire a tensiunii de la 6,4 la 6,9 V, la electrolitul diluat, și de la 4,3 la 4,45 V, la electrolitul mai concentrat. Explicația acestei variații constă în modificarea conductivității electrice a soluției; ea devine mai puțin conductibilă cu mărirea debitului și, deci, căderea de tensiune în electrolit crește corespunzător.

Influența densității de curent. Experiențele au fost efectuate la densitățile de curent de: 0,6, 1,2, 2,0 și 2,8 A/dm² și debitul de alimentare de 27 l/h pentru soluțiile cu 50 și 100 g/l NaCl (fig. 8).

Densitatea de curent, așa cum este firesc, exercită o influență sensibilă asupra tensiunii electrice de lucru. În intervalul 0,6—2,8 A/dm² are loc o creștere a tensiunii cu 3 V.

3. Consumul specific de energie electrică

Într-un proces electrochimic, de foarte mare importanță este consumul specific de energie electrică, care intră cu o pondere mare în costul fabricației produsului respectiv.



Fgi. 6. Variația *p*H-ului în funcție de concentrația electrolitului, la densitatea de curent de 1,2 A/dm² și debitul de alimentare de 27 l/h.

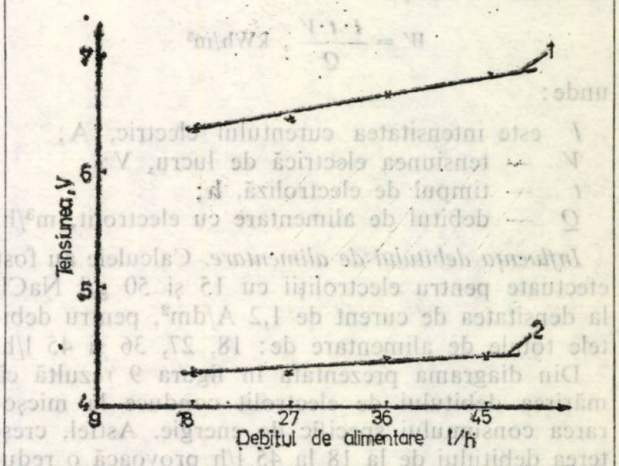


Fig. 7. Variația tensiunii electrice cu debitul de alimentare, la densitatea de curent de 1,2 A/dm², pentru soluția cu 15 g/l NaCl, *1* și cea cu 50 g/l NaCl, *2*.

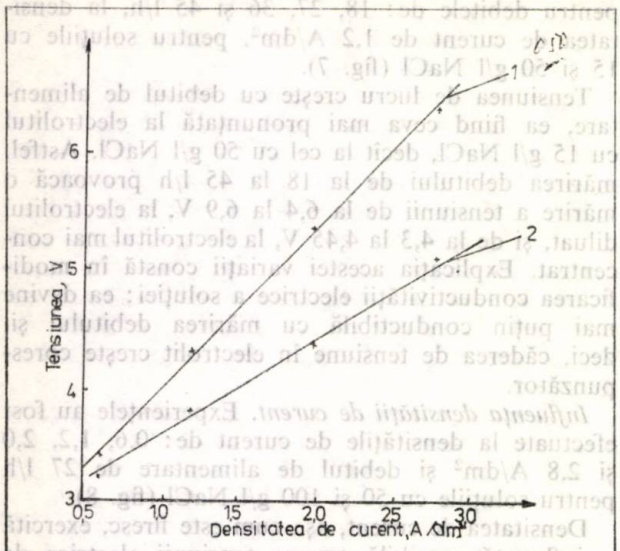


Fig. 8. Variația tensiunii electrice cu densitatea de curent, la debitul de alimentare de 27 l/h, pentru soluția cu 50 g/l NaCl, *1* și cea cu 100 g/l NaCl, *2*.

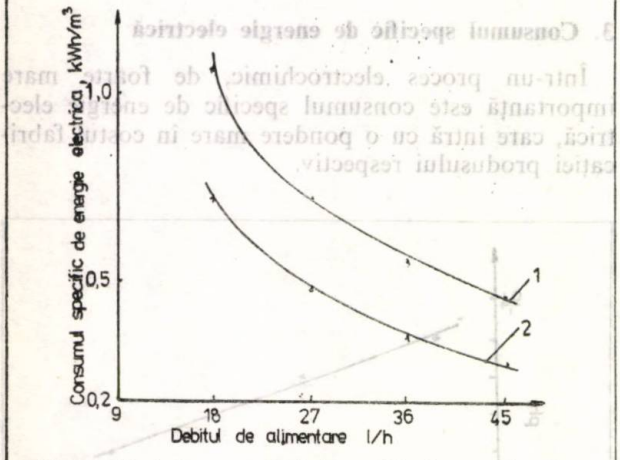


Fig. 9. Variația consumului specific de energie electrică cu debitul de alimentare, la densitatea de curent de 1,2 A/dm², pentru soluția cu 15 g/l NaCl, *1* și cea cu 50 g/l NaCl *2*.

Consumurile de energie electrică, W, au fost calculate cu relația:

$$W = \frac{I \cdot t \cdot V}{Q}, \text{ kWh/m}^3$$

unde:

I este intensitatea curentului electric, A;
V — tensiunea electrică de lucru, V;
t — timpul de electroliză, h;
Q — debitul de alimentare cu electrolit, m³/h.

Influența debitului de alimentare. Calculele au fost efectuate pentru electroliții cu 15 și 50 g/l NaCl, la densitatea de curent de 1,2 A/dm², pentru debitele totale de alimentare de: 18, 27, 36 și 45 l/h.

Din diagrama prezentată în figura 9 rezultă că mărirea debitului de electrolit conduce la micșorarea consumului specific de energie. Astfel, creșterea debitului de la 18 la 45 l/h provoacă o reducere de circa 0,6 kWh/m³ soluție prelucrată.

Influența densității de curent. Au fost calculate consumurile specifice de energie electrică pentru densitățile de curent de: 0,6, 1,2, 2,0 și 2,8 A/dm², la debitul de alimentare de 27 l/h pentru soluțiile cu 50 și 100 g/l NaCl.

Rezultatele obținute sînt prezentate în diagrama din figura 10. Se constată că odată cu creșterea densității de curent are loc o creștere sensibilă a consumului de energie electrică. De exemplu, mărirea densității de curent de la 0,6 la 2,8 A/dm² pentru electrolitul cu 50 g/l NaCl determină o creștere de 1,5 kWh/m³ soluție prelucrată.

Pentru a se vedea ordinul de mărime al costului energiei electrice pentru 1 m³ soluție prelucrată, să ia soluția cu 50 g/l NaCl electrolizată la densitatea de curent de 0,6 A/dm², cu un debit de alimentare de 27 l/h. În aceste condiții de lucru, are loc creșterea *p*H-ului de la 7 la 8,8, cu un consum de energie electrică de 0,19 kWh/m³, ceea ce revine la un cost de 0,1 lei/m³ calculat cu 0,55 lei/kWh.

4. Concluzii

Datele experimentale din această lucrare, obținute în condiții de laborator, permit să se tragă următoarele concluzii:

1. Alcalinizarea pe cale electrochimică a apelor de zăcămînt de țiței este posibilă chiar pentru apele cu conținut mic de clorură de sodiu, cum este cea cu 15 g/l NaCl.

2. Electrolizorul experimentat, de concepție proprie, nu este complicat și necesită materiale de construcție relativ ieftine și ușor de procurat (oțel carbon, material plastic, cauciuc și grafit).

3. Soluțiile de clorură de sodiu pot fi alcalinizate la orice valoare a *p*H-ului prin variația densității de curent și a debitelor de alimentare cu soluție.

4. Tensiunea electrică de la bornele electrolizorului depinde sensibil de densitatea de curent apli-

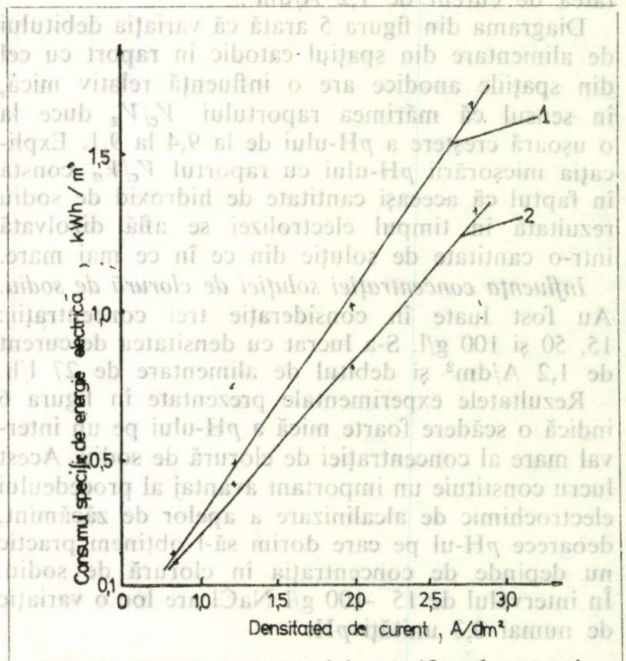


Fig. 10. Variația consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent, la debitul de alimentare de 27 l/h, pentru soluția cu 50 g/l NaCl, *1* și cea cu 100 g/l NaCl *2*.

cată şi de concentraţia soluţiei de clorură de sodiu. Ea variază de la 3,2 V pentru soluţia cu 100 g/l NaCl, la densitatea de curent de 0,6 A/dm², la 6,9 V pentru soluţia cu 15 g/l NaCl, la densitatea de curent de 2,8 A/dm². Se pot atinge, deci, valori scăzute, comparabile cu cele întîlnite în industrie la fabricarea clorului şi a hidroxidului de sodiu.

5. În condiţiile unei electrolize la densităţi mici de curent şi debite mari de alimentare, procedeul electrochimic ar putea fi satisfăcător din punct de vedere tehnico-economic pentru alcalinizarea apelor de zăcămînt de ţiţei.

Bibliografie

1. PETCOV, N. şi ROMAN, V. Tehnologia electrolizei clorurii de sodiu, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
2. PALIN, R. G. Electrochemistry for technologist. Pergamon Press, London-New York, 1969.
3. FIROIU, C. Tehnologie electrochimică, Inst. politehnic, Bucureşti, 1974.
4. CROW, D. R. Principles and aplications of electrochemistry London, 1974.

Intrat în redacţie: 6. IV, 1981

recenzie

*** Diffraction studies on non-crystalline substances. **Studii prin difracţie a substanţelor necristaline.** Editat de ISTVAN HARGITTAI şi W. J. ORVILLE-THOMAS. Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta, 1981, 894 pag.

În această carte se descriu aspectele teoretice şi experimentale ale studiilor de difracţie pe substanţe necristaline, accentul fiind pus în special pe problemele structurale. Volumul se bazează, în principal, pe lucrările plenare susţinute la cursurile Şcolii internaţionale care au avut loc la Pecs — Ungaria, sub conducerea Grupului de difracţie al Societăţii de fizică Roland Eötvos — Ungaria.

Volumul este o monografie în care se abordează atît aspecte teoretice şi de cercetare fundamentală, cît şi aspecte ale cercetării aplicative şi cuprinde cinci părţi distinctive din punct de vedere al substanţelor studiate. În prima parte se tratează determinarea structurii moleculelor de gaze prin metode de difracţie şi cuprinde 6 articole, ale căror subiect formează un tot unitar. Astfel, după un scurt istoric al dezvoltării tehnicilor de difracţie de electroni pe molecule gazoase, sînt subliniate în mod concis posibilităţile actuale şi cele de perspectivă ale acestei metode de investigaţie. Se prezintă principalele tehnici de lucru împreună cu modul de obţinere şi interpretare a datelor experimentale. Relaţia de bază, care descrie intensitatea difracţiei, conţine parametrii care caracterizează probabilitatea de distribuţie a fiecărei distanţe internucleare din moleculă. Aceşti parametrii fiind în corespondenţă cu variaţiile valorilor medii ale deplasărilor atomice, rezultă că prin difracţie de electroni pe gaze se poate determina precis geometria moleculară. De asemenea, prin difracţia electronilor, se pot obţine informaţii structurale asupra moleculelor libere, informaţii foarte importante pentru stereochimia moleculelor. Astfel, unele regularităţi stereochimice stabilite prin metode de difracţie sînt prezentate pentru unele clase de substanţe organice ca: carbocicli, heterociclii care conţin siliciu, compuşi organometalici de staniu şi de seleniu, halogenderivaţi ai furnalului, carboborani, etc. În continuare, sînt trecute în revistă aspecte teoretice şi exemplificări practice pentru determinarea funcţiilor de potenţial armonic din date de difracţie.

Pentru completarea informaţiilor structurale obţinute prin difracţie de electroni pe gaze, se subliniază importanţa utilizării complementare şi a altor metode de investigare. Astfel, se prezintă tendinţele actuale ale unor metode, ca: spectroscopia de vibraţie, spectroscopia de microunde, rezonanţa magnetică şi altele, precum şi importanţa utilizării tehnicilor teoretice, care implică utilizarea calculatoarelor, pentru determinarea experimentală a mişcării de vibraţie de mare amplitudine.

Cea de a doua parte a cărţii, care cuprinde 3 articole, se ocupă de problema structurii lichidelor. Se prezintă structura lichidelor moleculare şi importanţa metodelor de difracţie în stabilirea structurii acestora. O atenţie deosebită este acordată studiilor prin difracţie a soluţiilor apoase de electroliţi. Sînt tratate în mod clar funcţiile structurale obţinute prin experimente de difracţie, subliniindu-se particularităţile principalelor interacţii care apar în soluţiile apoase de electroliţi: interacţii de tip solvent — solvent, ion — solvent şi ion — ion. Concomitent cu aspecte teoretice, sînt prezentate şi rezultate experimentale obţinute pe diverse tipuri de soluţii apoase de electroliţi, precum şi structura unor complecşi care apar în aceste soluţii. De asemenea, se subliniază importanţa studierii dinamicii moleculare a lichidelor prin metode Monte Carlo; se compară rezultatele obţinute prin simularea dinamicii moleculare cu datele obţinute prin difracţie de raze X în cazul soluţiilor apoase de electroliţi. În cele trei articole care alcătuiesc partea treia a cărţii, se tratează problema structurii amorfe, care este definită ca structură intermediară între tipurile extreme de ordine şi dezordine perfectă. Sînt trecute în revistă tehnicile experimentale, cu exemplificări în cazul unor structuri aparte ca: paracristale, soluţii solide, segregări în aliaje, mesofaze. O atenţie deosebită se acordă polimorfismului amorf, întîlnit în cazul aliajelor metalice amorfe, cît şi fenomenului de paracristalinitate.

Cea de a patra parte, formată din patru articole, se ocupă de structura polimerilor. Sînt enumerate diferitele metode de studiu ale polimerilor, particularităţile lor şi informaţiile pe care le furnizează. Astfel, în cazul polimerilor cristalini se obţin informaţii privind structura moleculară şi structura cristalină, orientarea preferenţială a cristalitelor, mărimea şi forma cristalitelor, imperfecţiunea reţelei, gradul de cristalizare; iar în cazul polimerilor amorfi — gradul de cristalizare, structura regiunii amorfe, ordinea la scară mică, orientarea moleculelor. Se subliniază importanţa metodei de împrăştiere a razelor X la unghiuri mici, care permite calcularea distribuţiei de dimensiuni cuprinse între 10 şi 2000 Å. Se descrie conformaţia structurală a polimetilmetacrilatului atactic determinată prin metode de difracţie.

Cele cinci articole care formează ultima parte a cărţii, se ocupă de studiul structurii straturilor subţiri şi a aliajelor metalice amorfe. Sînt tratate aspecte privind structura straturilor subţiri amorfe formate din materiale semiconductoare, materiale polare şi de metale, obţinute prin diferite metode. O atenţie deosebită este acordată structurii aliajelor metalice amorfe, a metodelor de difracţie de raze X utilizate pentru determinarea acestor structuri, evidenţiindu-se rolul funcţiilor de distribuţie radială. În paralel, se prezintă modele structurale şi aranjamente atomice în aliajele metalice amorfe, problemele implicate de o modelare a unei structuri amorfe. Se trec în revistă tehnicile de difracţie: difracţia de raze X, difracţia de neutroni, difracţia de electroni şi microdifracţia, precum şi aportul microscopiei electronice la studiul solidelor amorfe.

D. CRIŞAN

GHEORGHIȚA JINESCU
CORNELIA BALABAN
MARIANA MITITELU

Hidrodinamica stratului fluidizat pulsat

C.Z. 66.096.5

Pentru contactarea sistemelor eterogene gaz — solid s-a utilizat fluidizarea cu agent de fluidizare pulsat. S-a stabilit dependența dintre factori și domeniul lor de variere pentru care se pot obține structuri cvasiomogene de strat fluidizat. S-a stabilit pe baza unui experiment factorial fracționat o expresie pentru viteza minimă de fluidizare în condiții pulsate.

The fluidization with pulsated fluidizing agent was used for contacting the heterogenous gas-solid systems. The interdependence between factors was established and their variation range was explored for obtaining quasihomogeneous structures of the fluidized bed. An expression was elaborated for the minimum fluidization rate under pulsation, on the basis of a fractionate factorial experiment.

Для контактирования гетерогенных систем газ — твердое тело применялась флюидизация пульсированным агентом. Была установлена зависимость между факторами и областью их вариации при которых можно получить квазигомогенный кипящий слой. На основе фракционированного факториального эксперимента установлено выражение минимальной скорости флюидизации в пульсированных условиях.

Aplicarea oscilațiilor unei faze fluide sau unui sistem, în scopul intensificării operațiilor de transfer de masă și de căldură, determină apariția unor fenomene hidrodinamice intense — mărirea gradientului de viteză la interfață, a turbulenței în masa fazelor și în zonele de contact, intensificarea interacțiunii celor două faze. Aceste condiții hidrodinamice, denumite global turbulență de oscilare, micșorează rezistența stratului-limită la transferul de proprietate.

Efectul turbulenței de oscilare a fost evidențiat de numeroase cercetări experimentale, în care se raportează creșteri de pînă la 200% ale coeficientului total de transfer de masă [1] și de 30—50% ale coeficientului de transfer termic, la pulsarea fazei gazoase [2], și de 300%, la pulsarea fazei lichide [3].

Fluidizarea pulsată este un procedeu relativ nou folosit la contactarea sistemelor eterogene gaz-solid [4], care permite realizarea proceselor cu solide granulare și pulverulente polidisperse, a solidelor aglutinante care fluidizează greu, cu consum mare de energie, în structuri puternic neomogene.

Spre deosebire de fluidizarea în condiții vibrate [5—8], care necesită vibrarea întregului aparat sau a sitelor care susțin stratul de particule solide, în fluidizarea pulsată este necesară doar montarea pe circuitul gazului a unui dispozitiv care fie că variază presiunea în sistem, fie închide și deschide alimentarea cu agent de fluidizare.

Pulsarea fazei fluide se poate realiza cu dispozitive mecanice (pompă cu piston, pompă cu diafragmă, burduf metalic sau din teflon fără supape, la pulsarea gazelor; piston perforat introdus în coloana de lichid, dispozitive rotative cu orificii, dispozitive electromecanice, electrovalve), sau cu generatoare de sunete în domeniul acustic sau ultrasonic. Pentru sisteme care lucrează la presiune mică generatorul de pulsații poate fi format dintr-o cameră pusă alternativ în legătură cu sursa de aer comprimat și cu atmosfera.

Circulația pulsată a agentului de fluidizare acționează îndeosebi asupra structurii stratului fluidizat, în sensul omogenizării, efectele fiind mai mari în straturile fluidizate cu gaze. În acest caz, starea fluidizată este o sumă de stadii de expansiune și de tasare a stratului, care se succed alternativ, asigurînd o circulație uniformă a fluidului. Bulele de gaz formate în stadiul de expandare sînt mici, nu au timp să-și mărească dimensiunile, fiind distruse în stadiul de tasare. Micșorarea vitezei minime de fluidizare cu 20—30%, comparativ cu circulația nepulsată, reduce antrenarea particulelor fine din strat.

Avantajele fluidizării pulsate au fost utilizate pentru intensificarea operațiilor de: uscare, răcire a materialelor (de exemplu, clincher de ciment) [9]; separare a fracțiunilor solide diferite ca densitate și granulometrie [9]; granulare; deshidratarea materialelor granulare [8].

Cercetările experimentale raportate în literatură cuprind informații asupra hidrodinamicii straturilor fluidizate pulsate pentru sisteme particulare, fără a oferi indicații cu caracter general. Lucrarea de față își propune: stabilirea modului în care principalii parametri hidrodinamici ai stratului fluidizat: viteză minimă de fluidizare, w_m, cădere de presiune minimă în strat, Δp_m, fracțiune de goluri, ε, sînt influențați de caracteristicile solidelor granulare și ale pulsațiilor introduse în sistem și obținerea unei ecuații pentru calculul vitezei minime de fluidizare în condiții pulsate.

Dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, dr. ing. CORNELIA BALABAN și ing. MARIANA MITITELU, Institutul politehnic — București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

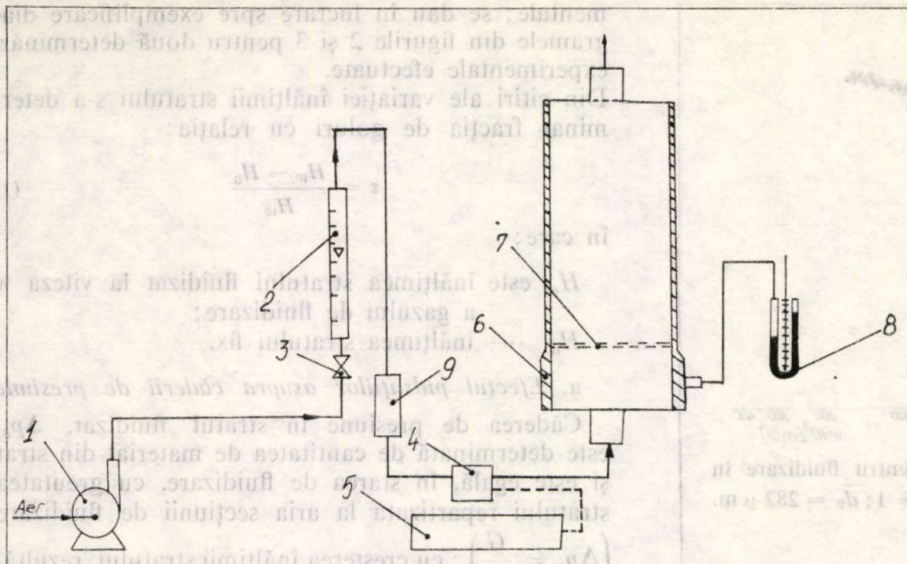


Fig. 1. Instalaţia experimentală: *1* — suflantă; *2* — rotametru; *3* — robinet; *4* — electrovalvă; *5* — numărător şi regulator de impulsuri; *6* — coloană de fluidizare; *7* — placă de distribuţie a agentului de fluidizare; *8* — manometru diferenţial; *9* — uscător pentru agentul de fluidizare.

Descrierea instalaţiei experimentale

Instalaţia experimentală (fig. 1) este cea uzual folosită în fluidizarea gaz — solid, la care pe circuitul agentului de fluidizare s-a montat un dispozitiv de producere a pulsaţiilor. În acest caz, a fost folosită o electrovalvă, montată cît mai aproape de intrarea gazului în coloana de fluidizare, astfel încît să fie diminuat efectul de amortizare a oscilaţiilor de-a lungul traseului.

Dispozitivul de producere a pulsaţiilor *4* este pus în legătură cu un numărător electronic de impulsuri *5*, care permite citirea şi reglarea frecvenţei oscilaţiilor produse. Coloana în care se află stratul de particule este cilindrică, confecţionată dintr-un material transparent, care să permită efectuarea de observaţii vizuale asupra structurii stratului. Debitul de aer comprimat se măsoară cu ajutorul rotametrului *2*; manometrul *8* permite măsurarea căderii de presiune în strat.

Determinări experimentale

Determinările experimentale efectuate au permis urmărirea efectului pe care introducerea pulsaţiilor îl are asupra principalilor parametri hidrodinamici ai stratului fluidizat: Δp_m, w_m, ε_m, în condiţiile modificării caracteristicilor materialelor granulare şi ale pulsaţiilor produse. Parametrii variabili: natura particulelor solide, diametrul mediu al particulelor, $\overline{d_v}$; densitatea particulelor, ρ_p, raportul H_0/D, între înălţimea H_0, a stratului fix şi diametrul D al coloanei; frecvenţa de pulsare, ν, sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII VARIABILI AI SERIILOR DE DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Parametrul de fluidizare	Seria determinărilor experimentale												
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
1	Natura particulelor solide	Acid boric H_3BO_3					Borax $NaB_4O_7 \cdot 10\ H_2O$				Polimer stirenic AS2			
2	Densitatea solidului, ρ_p, kg/m³	1460					1720				1030			
3	Diametrul mediu al particulelor, d_v, μm	100	282	357	450	565	100	282	450	357	565	282	357	450
4	Înălţimea stratului fix, H_0, mm	60	60	30,60 80, 100	60	60	60	60	60	30,60 80, 100	60	60	30 60 80 100	60
5	Diametrul coloanei de fluidizare, D, mm			50				50					50	
6	Frecvenţa vibraţiilor, ν, Hz	10	10	10	10	10	10	10	10	0 5 10 15 20	10	10	10	10

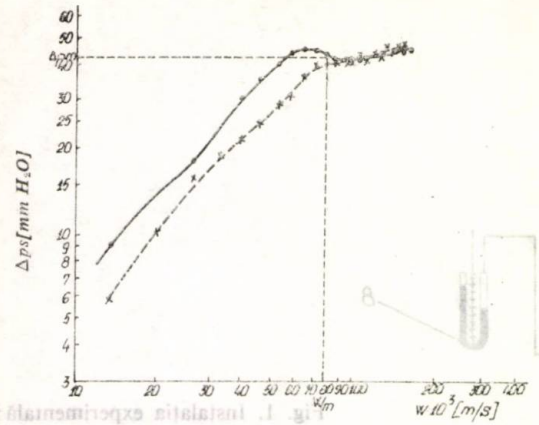


Fig. 2. Dependența $\Delta p_s = f(w)$ pentru fluidizare în absența pulsațiilor: borax; $H_0/D = 1$; $\bar{d}_v = 282$ μm.

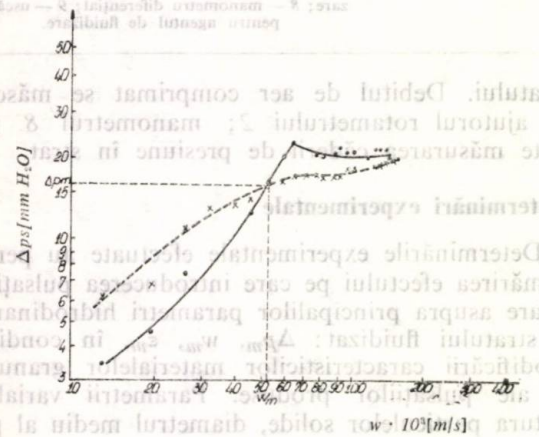


Fig. 3. Dependența $\Delta p_s = f(w)$ pentru fluidizare în prezența pulsațiilor: AS2; $H_0/D = 1$; $\bar{d}_v = 450$ μm; $\nu = 5$ Hz.

Condițiile hidrodinamice ale fluidizării incipiente s-au determinat din măsurători ale căderii de presiune în strat Δp_s (calculată ca diferență între Δp_t — pierderea de presiune totală și Δp_g — pierderea de presiune la mers în gol) și ale înălțimii stratului, la modificări ale vitezei, w, a agentului de fluidizare. Apariția și evoluția fenomenului de histerezis sînt evidențiate din reprezentările grafice în diagrame logaritmice $\Delta p_s = f(w)$ ale valorilor Δp_s la creșteri și descreșteri ale vitezei gazului.

S-au efectuat experiențe monofactoriale în strat fluidizat pulsat în cursul cărora a fost modificat cîte un parametru determinant al procesului, restul parametrilor fiind menținuți constanți conform seriilor de experimente din tabelul 1. Concomitent, au fost făcute și experiențe în strat fluidizat în absența pulsațiilor pentru a se studia comparativ efectul introducerii oscilațiilor.

Prin analogie cu stratul fluidizat neoscilat, valorile experimentale ale vitezei minime, w_m, de fluidizare și ale căderii de presiune minimă în strat au fost determinate în punctul de apariție a fenomenului de histerezis (caracteristic revenirii stratului fluidizat la starea de strat fix, la micșorarea vitezei gazului) pe curbele $\Delta p_s = f(w)$ din diagramele logaritmice ale fiecărei determinări experimentale; se dau în lucrare spre exemplificare diagramele din figurile 2 și 3 pentru două determinări experimentale efectuate.

Din citiri ale variației înălțimii stratului s-a determinat fracția de goluri cu relația:

$$\varepsilon = \frac{H_w - H_0}{H_w} \qquad (1)$$

în care:

H_w este înălțimea stratului fluidizat la viteza w a gazului de fluidizare;

H_0 — înălțimea stratului fix.

a. *Efectul pulsațiilor asupra căderii de presiune*

Căderea de presiune în stratul fluidizat, Δp_s, este determinată de cantitatea de material din strat și este egală, în starea de fluidizare, cu greutatea stratului repartizată la aria secțiunii de fluidizare $\left(\Delta p_s = \frac{G}{A}\right)$; cu creșterea înălțimii stratului, rezultă, deci, o creștere a căderii de presiune în strat.

În figura 4 este reprezentată dependența căderii de presiune la starea de fluidizare incipientă, $\Delta p_{s.m}$, în funcție de raportul H_0/D, în prezența și absența pulsațiilor ($\Delta p_{s.m}$ este căderea de presiune la viteza minimă de fluidizare).

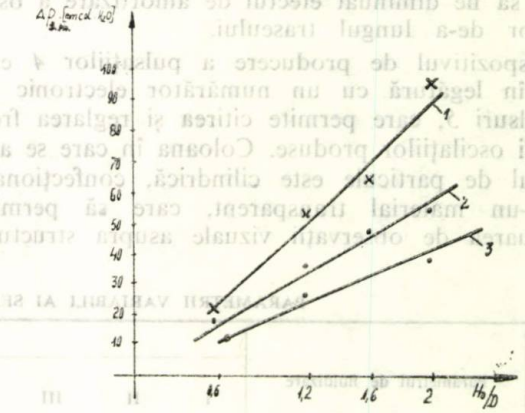


Fig. 4. Dependența $\Delta p_m = f(H_0/D)$: $\bar{d}_v = 365$ μm; $1 - \nu = 0$; $2 - \nu = 5$ Hz; $3 - \nu = 10$ Hz.

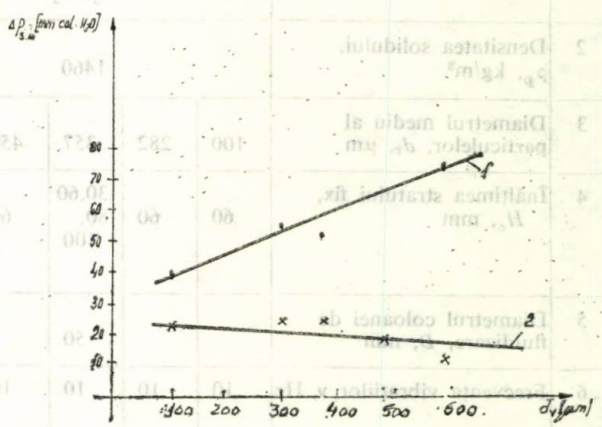


Fig. 5. Dependența $\Delta p_m = f(\bar{d}_v)$ pentru H_3BO_7: $1 - \nu = 0$; $2 - \nu = 10$ Hz.

Valorile obținute pentru $\Delta p_{s.m}$ în prezența pulsațiilor sînt, la aceleași rapoarte $\frac{H_0}{D}$, inferioare celor în absența pulsării (fig. 4).

Dependența $\Delta p_{s.m} = f(d_p)$ este dată în figura 5. Influența diametrului particulelor asupra căderii de presiune în prezența pulsațiilor este mai mică decît în absența acestora și scade cu creșterea diametrului particulelor.

Prezența pulsațiilor determină o micșorare a valorilor $\Delta p_{s.m}$ comparativ cu valorile obținute în absența acestora (dreptele 1 din figurile 4 și 5), aceasta datorită preluării de către forța pulsatorie a unei părți din forța necesară suspendării stratului de particule în curentul ascendent de gaz.

Panta negativă a dreptelor $\Delta p_{s.m} = f(d_p)$ poate fi explicată dacă se ține cont de prezența forțelor dintre particule, care se manifestă cu atît mai puternic cu cît diametrul particulelor este mai mic; pentru învingerea acestor forțe în vederea atingerii stării de fluidizare se consumă o energie suplimentară, ceea ce determină valorile mai ridicate ale căderii de presiune în strat pentru particulele cu diametru mic.

b. *Efectul pulsațiilor asupra vitezei minime de fluidizare*

Viteza minimă de fluidizare, $w_{m,f}$, definită ca viteza fictivă a agentului de fluidizare la care apare starea fluidizată, este un parametru caracteristic al stării de fluidizare [10, 4].

În determinările experimentale s-a urmărit dependența vitezei minime de fluidizare de diametrul particulelor, raportul H_0/D și accelerația pulsatorie $a\omega^2$.

Ca și în cazul fluidizării în absența pulsațiilor, viteza minimă de fluidizare în prezența oscilațiilor, $w_{m,p}$, crește cu diametrul particulelor (fig. 6), panta dreptelor fiind în funcție de natura materialului fluidizat. Curba 1 din figura 6 a fost obținută pentru particule de polimer stirenic tip AS2, la care s-a observat apariția în timpul fluidizării a unor puternice forțe electrostatice. În cazul acestor materiale, creșterea vitezei minime de fluidizare cu diametrul particulelor este mai mică

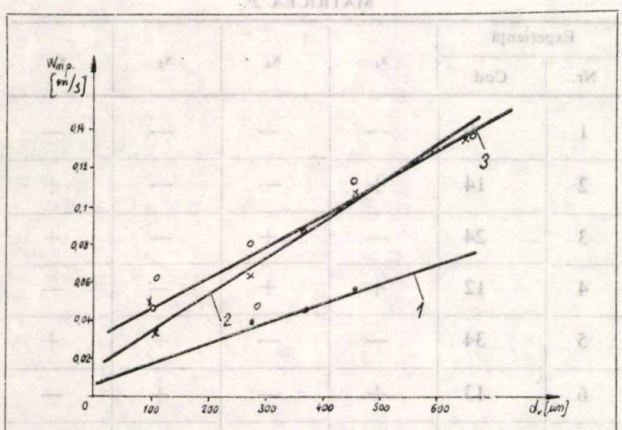


Fig. 6. Dependența $w_{m,p} = f(\overline{d_v})$ la $\nu = 10$ Hz, $H_0 = 6$ cm: *1* — AS2; *2* — H_3BO_3; *3* — $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$.

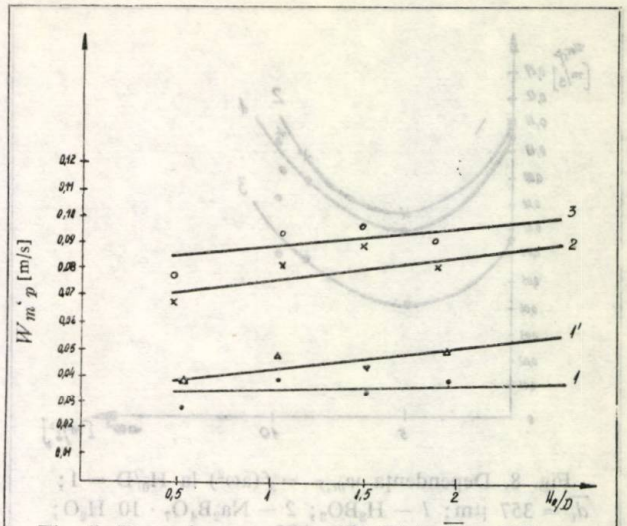


Fig. 7. Dependența $w_{m,p} = f(H_0/D)$ la $\overline{d_v} = 357$ μm: 1 — AS2, $\nu = 0$; *1'* — AS2, $\nu = 5$ Hz; *2* — H_3BO_3, $\nu = 5$ Hz; *3* — $NaB_4O_4 \cdot 10H_2O$, $\nu = 5$ Hz.

datorită forțelor electrostatice care se dezvoltă între particule și între particule și pereții aparatului, ceea ce face ca efectul asupra vitezei minime de fluidizare a diametrului particulelor să fie diminuat, iar la diametre mai mici de particule, viteza minimă de fluidizare să fie mai mare decît valoarea teoretică.

Dependența vitezei minime de fluidizare de raportul H_0/D este dată în figura 7; viteza minimă de fluidizare crește cu creșterea raportului $\frac{H_0}{D}$; aceasta considerăm că se datorește forțelor dintre particule care cresc odată cu creșterea cantității de materiale din strat.

Pulsațiile se caracterizează prin amplitudine și frecvență. Pentru sistemul de pulsare utilizat, la creșterea frecvenței scade amplitudinea pulsațiilor, de aceea ca parametru caracteristic s-a luat accelerația de pulsare $a\omega^2$. Influența accelerației de pulsare asupra vitezei de fluidizare este dată în figura 8.

Viteza minimă de fluidizare în condiții pulsate este inferioară vitezei minime de fluidizare în absența pulsațiilor pentru valorile studiate ale accelerației de pulsare $a\omega^2 < 10$ m/s², obținîndu-se un minim pentru $a\omega^2 \cong 5$ m/s². Această dependență cu minim considerăm că se datorește influenței mai mari a amplitudinii decît a frecvenței pulsațiilor asupra stării de fluidizare. Valoarea $a\omega^2 = 0{,}5$ m/s² corespunde unei amplitudini a pulsațiilor de 5 mm și frecvenței de pulsare de 5 Hz; cu creșterea frecvenței, amplitudinea pulsațiilor se micșorează.

c. *Influența pulsațiilor asupra expandării stratului*

În condițiile fluidizării cu agent de fluidizare pulsat, înălțimea stratului este inferioară înălțimii de strat obținută în absența pulsării, aceasta datorită reașezărilor succesive ale stratului de particule, ceea ce duce în final la o tasare a stratului. Fracțiunea de goluri, ε, este în funcție de natura materialului și de frecvența pulsațiilor. Concentrația

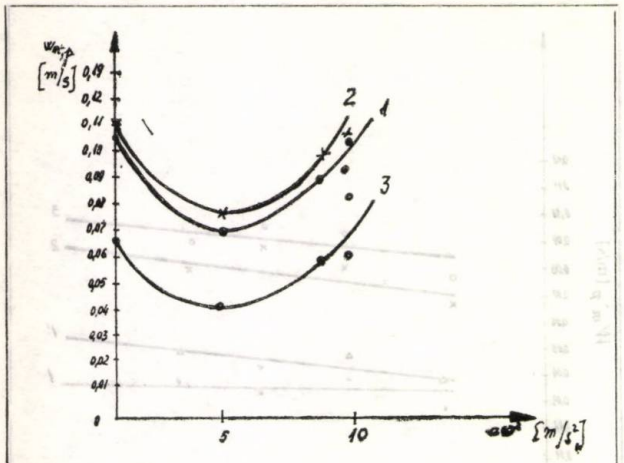


Fig. 8. Dependența $w_{m,p} = f(a\omega^2)$ la $H_0/D = 1$; $\overline{d_v} = 357$ μm; *1* — H_3BO_3; *2* — $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$; *3* — AS2.

solidului în strat este mai mare în stratul fluidizat pulsat.

d. *Ecuația pentru viteza minimă de fluidizare în prezența pulsațiilor*

Pentru obținerea unei relații de calcul pentru viteza minimă de fluidizare, $w_{m,p}$, în condiții pulsate s-au utilizat rezultatele unui experiment factorial de tip Box-Wilson [11, 12]. Pentru realizarea experimentului s-au parcurs etapele:

1. *Selectarea factorilor determinanți și a intervalului lor de variere*

Din experiențele monofactoriale realizate, a rezultat influența semnificativă asupra vitezei minime de fluidizare a factorilor:

$\overline{d_p}$ — diametrul mediu de volum al particulelor solide; ρ — densitatea particulelor solide; H_0/D — raportul dintre înălțimea stratului fix și diametrul stratului fluidizat; $a\omega^2$ — acceleratia pulsatorie.

Factorii au fost variați în domeniul în care a fost obținut un strat fluidizat cu structură cvasiomogenă. Ca materiale s-au ales două din cele trei materiale cu care s-a lucrat în determinările monofactoriale, și anume acid boric și polimer stirenic AS2; în plus aceste materiale se comportă diferit din punctul de vedere al apariției forțelor electrostatice care se manifestă puternic la particulele AS2.

2. *Alegerea centrului experimentului și a unității de variere (pas)*

Pentru factorii $\frac{H_0}{D}$ și $a\omega^2$ ca centru al experimentului s-au luat valorile centrale ale domeniului de variere stabilit pentru fluidizare cvasiomogenă; pentru densitatea particulelor solide, punctul central nu are o semnificație fizică. Unitatea de variere Δx_i, s-a ales astfel încît să se obțină variații semnificative ale vitezei minime de fluidizare, la o variație a factorilor de la nivelul inferior la cel superior.

3. *Stabilirea nivelurilor factorilor*

În tabelul 2 se dau factorii, precum și nivelul lor superior și inferior obținuți prin adunarea, respectiv scăderea intervalului de variere Δx_i la centrul experimentului. Pentru densitate, cele două niveluri reprezintă densitățile celor două materiale cu care s-a lucrat.

Tabelul 2

FACTORII ȘI INTERVALUL LOR DE VARIERE

Factor			Ceutrul experiment ului	Unitate de variere ΔX_i	Nivel inferior	Nivel superior
Denumire	Simbol	Cod				
Diametrul mediu de volum al particulelor	$\overline{d_v}$, μm	x_1	357	—	282	450
Raportul Ho/*D*	$\frac{Ho}{D}$	x_2	1,5	0,5	1	2
Densitatea materialelor	ρ, kg/m³	x_3	—	—	1030	1460
Acceleratia pulsatorie	$a\omega^2$, m/s²	x_4	6	3	3	9

4. *Întocmirea matricei de experimentare*

Numărul de experiențe într-un experiment complet de tip Box-Willson este dat de relația:

$$N = 2^k$$

unde k reprezintă numărul factorilor. În cazul de față, $k = 4$, rezultă: $N = 2^4 = 16$ experiențe. Pentru a micșora numărul de experiențe fără a diminua calitatea informațiilor, s-a ales o replicație înjumătățită a unui experiment 2^4 pentru care numărul de experiențe este:

$$N = 2^{k-p} = 2^{4-1} = 2^3 = 8$$

Matricea optimă de experimentare de tip 2^{4-1} s-a obținut înlocuind în matricea de bază 2^3, coloana de interacțiune a factorilor x_1, x_2, x_3 cu factorul x_4. Matricea optimă este dată în tabelul 3.

Tabelul 3

MATRICEA 2^3.

Experiența		x_1	x_2	x_3	x_4
Nr.	Cod				
1	0	—	—	—	—
2	14	+	—	—	+
3	24	—	+	—	+
4	12	+	+	—	—
5	34	—	—	+	+
6	13	+	—	+	—
7	23	—	+	+	—
8	1234	+	+	+	+

Codul fiecărei experienţe conţine numărul factorului care se găseşte la nivelul superior în experienţa respectivă.

5. *Realizarea experienţelor*

Experienţele au fost realizate într-o ordine întîmplătoare. În fiecare experienţă s-a determinat variaţia căderii de presiune în strat, Δp_s, în funcţie de viteza gazului, pentru valori crescătoare şi descrescătoare ale debitului agentului de fluidizare.

6. *Prelucrarea datelor exprimentale*

Pentru dependenţa dintre viteza minimă de fluidizare, considerată ca parametru de optimizat (y_i), şi factorii determinanţi (x_i), s-a propus ecuaţia:

$$y = b_0 x_1^{b_1} x_2^{b_2} x_3^{b_3} x_4^{b_4} \qquad (1)$$

care prin logaritmare duce la expresia:

$$\lg y_i = \lg b_0 + b_1 \lg x_1 + b_2 \lg x_2 + b_3 \lg x_3 + b_4 \lg x_4$$

Dacă se fac schimbările de variabilă:

$$\lg y_i = Y_i; \qquad \lg x_i = X_i$$

se obţine polinomul:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 \qquad (2)$$

Deducerea coeficienţilor b_0, b_i s-a făcut aplicînd metoda analizei de regresie multiplă după care coeficienţii b_0, b_i se obţin cu relaţiile:

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} Y_i}{N} \qquad (3); \qquad b_i = \frac{\sum_{i=1}^{N} Y_i X_i}{N} \qquad (4)$$

Pentru viteza minimă de fluidizare, în prezenţa pulsaţiilor, pe baza experimentului factorial fracţionat organizat, s-a obţinut:

$$w_{m,p} = 0{,}0503\, \bar{d}_v^{0,031} \left(\frac{H_0}{D}\right)^{0,0023} \rho_p^{0,039} (a\omega^2)^{-0,049} \cdot \left(\bar{d}_v \cdot \frac{H_0}{D}\right)^{0,0052} \qquad (5)$$

Dintre interacţiuni a fost reţinută numai interacţiunea x_1, x_2, deoarece introducerea ei în ecuaţia (5) modifică cu aproximativ 5% rezultatul, în timp ce celelalte interacţiuni aduc modificări sub această valoare.

Din compararea exponenţilor factorilor, rezultă că factorul H_0/D influenţează viteza minimă de fluidizare în prezenţa oscilaţiilor mai puţin decît ceilalţi factori, ceea ce este în concordanţă cu rezultatele obţinute în experimentul monofactorial (fig. 6).

Deoarece exponentul factorului $a\omega^2$ este negativ, se consideră că ecuaţia (5) poate fi utilizată cu precizie satisfăcătoare numai pentru valori $a\omega^2 < 5$, m/s² pentru care şi în cazul experimentului monofactorial s-au obţinut valori descrescătoare pentru $w_{m,p}$ (fig. 8).

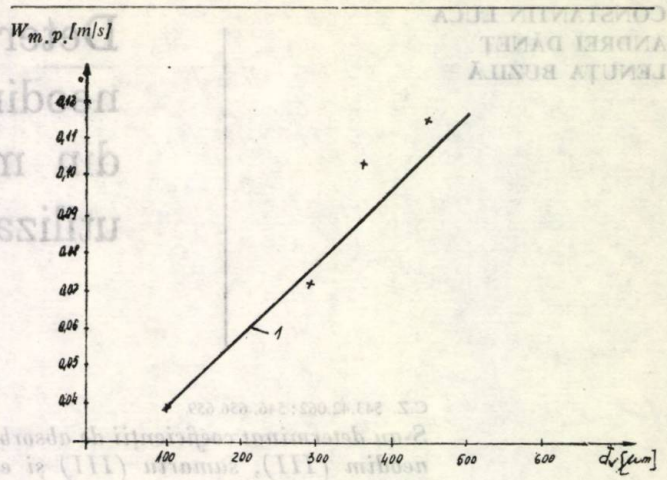


Fig. 9. Dependenţa $w_{m,p} = f(\bar{d}_v)$ *1* — curba obţinută cu ecuaţia 5; + — datele experimentale.

Pentru verificarea gradului în care relaţia (5) reprezintă datele experimentale s-au reprezentat în figura 9 valorile vitezei minime de fluidizare calculată cu relaţia (5), luînd pentru d_p valori în domeniul $d_p \in (100—500)\mu m$, ceilalţi factori menţinîndu-se constanţi. Pe curbă s-au reprezentat datele experimentale obţinute în condiţiile pentru care s-a calculat viteza minimă de fluidizare cu relaţia (5).

Deoarece curba se găseşte în zona de dispersie a valorilor experimentale, se consideră că ecuaţia propusă reprezintă cu o precizie satisfăcătoare datele experimentale, putînd fi utilizată la calculul vitezei minime de fluidizare în prezenţa oscilaţiilor pentru domeniul $a\omega^2 < 5$ m/s².

Concluzii

În lucrare s-a stabilit posibilitatea obţinerii stratului fluidizat ca agent de fluidizare pulsat. S-a indicat o metodă de planificare a experienţelor în vederea obţinerii unei ecuaţii de dependenţă între viteza minimă de fluidizare şi factorii determinanţi.

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z., „Intensificarea absorbţiei cu ajutorul pulsaţiilor de joasă frecvenţă", Teză de doctorat, Institutul politehnic,Bucureşti, 1964.
2. LEMLICH, R., Chem. Eng. **8**, nr. 10, 1961, p. 171.
3. PALLEV, I. L., KAŢNELSON B. D. şi TARAKANOVSKII A. A., Teploenerghetica **10**, nr 4. 1963, p. 71.
4. FLOAREA O., JINESCU G. Procedee intensive în operaţiile unitare, de transfer' Ed. tehnică, 1975.
5. JINESCU G., „Proprietăţile şi structura stratului vibrofluidizat", Teza de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1980.
6. BRATU,A. EM. şi JINESCU,G., Genie Chim., **104**, nr. 13, 1971, p. 1657.
7. BRATU,A. EM. şi JINESCU,G., Brit. Chem. Eng. **16**, nr. 8, 1971, p. 691.
8. LOKŞIN I. X. Him. Prom., nr. 4, 1980, p. 235.
9. INFA, M. S., Comunicare la conferinţa „Pulsationaia aparatura v narodnom haziaistve" Moscova, VDNH, S.S.S.R., p. 89, 1975.
10. DAVIDSON, J. F. şi HARRISON, D. "Fluidization" Academic Press, London, 1901.
11. ADLER, YU. P., MARKOVA, E. V., GRANOVSKY, YU. V. "The design of experiments to find optimal conditions" Mir, Moscova, 1975.
12. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică,, Editura ştiinţifică şi enciclopedică. Bucureşti, 1976.

Intrat în redacţie: 15.I.1982

CONSTANTIN LUCA
ANDREI DĂNEȚ
LENUȚA BUZILĂ

Determinarea praseodimului, neodimului, samariului și europiului din materiale utilizate în industria electronică

C.Z. 543.42.062 : 546. 656.659

S-au determinat coeficienții de absorbție ai ionilor de praseodim (III), neodim (III), samariu (III) și europiu (III) în mediu de 1 N $HClO_4$, la lungimile de undă corespunzătoare maximelor de absorbție, utilizate la efectuarea de determinări și care au valorile de 10,02, 7,15, 3,23 și respectiv 2,95 l mol^{-1} cm^{-1}. S-a făcut o comparație între valorile coeficienților de absorbție determinați de autori cu unele valori raportate în literatura de specialitate. S-a propus o metodă de calcul rapidă pentru determinarea concentrației de praseodim, neodim, samariu și europiu în amestec, din date spectrofotometrice. Metoda a fost aplicată pentru analiza unor materiale utilizate în industria electronică.

The absorbtion coefficients of paraseodine (III), neodime (III), samarium (III), and europium (III) were investigated in a medium of 1 N $HClO_4$ at the wave lengths corresponding to the absorbtion maximum values used for the determinations : 10.02 ; 7.15; 3.23; and 2.95 l mol^{-1} cm^{-1}, respectively. A comparison was made between the values of the absorbtion coefficients values determined by authors by using some values reported in literature. A rapid calculus method was proposed for determining the concentration of preseodine, neodime, samarium and europium in mixture, from spectrophotometry data. The method was applied to the analysis of some materials used in the electronic industry.

Были определены коэффициенты абсорбции ионов празеодима (III), неодима (III), самария (III) и европия (III) в среде 1Н, $HClO_4$, при длинах волн, соответствующих максимумам абсорбции, соответственно 10,02; 7,15; 3,23 и 2,95 моль$^{-1}$см$^{-1}$. Значение коэффициентов абсорбции, определенных авторами были сопоставлены с литературными данными. Предлагается ускоренный метод расчета концентрации правеодима, неодима, самария и европия в смесях, на основе спектрофотометрических данных. Метод внедрен для анализа некоторых материалов использующихся в электронной промышленности.

Lantanidele își găsesc aplicații pe scară din ce în ce mai mare. Astfel acestea sînt utilizate în reactoarele nucleare avînd proprietăți caracteristice de absorbție a neutronilor, la fabricarea unor generatori termoelectrici, la obținerea unor mase ceramice aplicate cu rezultate foarte bune la fabricarea de condensatori și rezistențe etc.

Determinarea și mai ales separarea lantanidelor constituie o problemă analitică dificilă, mai ales cînd sînt prezente toate împreună. Printre cele mai utilizate metode pentru determinarea cantitativă a lantanidelor sînt spectrografia de emisie în arc și scînteie electrică, spectrofotometria de absorbție atomică, fluorescența de raze X și spectrofotometria de absorbție în ultraviolet, vizibil și infraroșu. Spectrografia de emisie este o metodă analitică sensibilă, dar destul de greu de aplicat, spectrele de emisie ale lantanidelor fiind foarte bogate în linii, putînd apărea interferențe reciproce între lantanide, precum și cu alte elemente prezente în probă. La utilizarea metodelor de analiză prin spectrofotometrie de absorbție atomică și prin fluorescență de raze X, sensibilitatea determinărilor nu este mare, aparatura este destul de scumpă, iar efectele de matrice sînt pronunțate. Metoda spectrofotometrică de analiză ce se bazează pe spectrele caracteristice de absorbție ale ionilor lantanidelor (cu excepția lantanului) poate fi utilizată cu foarte bune rezultate pentru determinarea acestora. Metoda nu este însă foarte sensibilă și în cazul unor amestecuri mai complexe de lantanide pot să apară interferențe, ceea ce face necesară efectuarea unor separări.

Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, chim. ANDREI DĂNEȚ și student LENUȚA BUZILĂ, Institutul politehnic-București, Facultatea de tehnologie chimică.

Determinarea spectrofotometrică a lantanidelor pe baza complecşilor pe care îi formează acestea cu reactivi organici deşi este sensibilă, nu prezintă selectivitate [1 — 4], pentru determinarea lantanidelor dintr-un amestec, fiind necesară separarea lor prealabilă.

În această lucrare autorii prezintă o metodă spectrofotometrică de determinare a praseodimului, neodimului, samariului şi europiului din materiale utilizate în industria electronică. Aceste materiale mai conţin dintre lantanide ceriu şi lantan. După dezagregarea probelor s-a făcut o separare în grup a lantanidelor prin precipitarea lor sub formă de oxalaţi [5, 6]. Apoi după calcinarea oxalaţilor şi dizolvarea oxizilor rezultaţi s-a determinat lantanul flamfotometric [7] şi ceriul volumetric [8] şi spectrofotometric [9]. Determinarea spectrofotometrică a praseodimului, neodimului, samariului şi europiului nu s-a putut face pe baza datelor din literatură [10 — 12] deoarece acestea prezintă informaţii destul de diferite între ele.

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

Soluţie de perclorat de praseodim cu titrul de 0,0111 g Pr_6O_{11}/ml în $HClO_4$ 1 N.

Soluţie de perclorat de neodim cu titrul de 0,0111 g Nd_2O_3/ml.

Soluţie de perclorat de samariu cu titrul de 0,0200 g Sm_2O_3/ml.

Soluţie de perclorat de europiu cu titrul de 0,0236 g Eu_2O_3/ml.

Toate soluţiile amintite au fost preparate prin cîntărirea cantităţii corespunzătoare de oxizi ai lantanidelor (proveniență Johnson Mattey) şi dizolvarea lor într-o anumită cantitate de $HClO_4$ 20%, astfel ca în final după diluţie concentraţia de $HClO_4$ să fie de 1 N. Spectrele de absorbţie au fost obţinute cu aparatul Specord UV VIS Carl Zeiss-Jena, iar măsurătorile de absorbanţă la lungime de undă fixă au fost făcute cu aparatul VSU 2G, Carl Zeiss-Jena, utilizînd cuve de 5 cm.

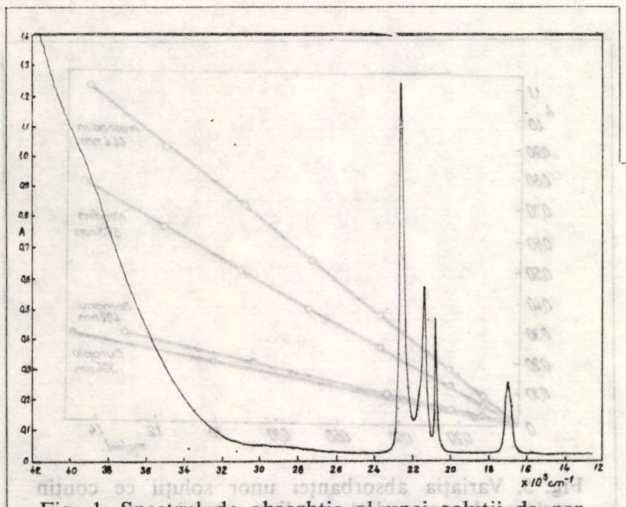


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al unei soluţii de perclorat de praseodim cu titrul de 0,0111 g Pr_6O_{11}/ml în $HClO_4$ 1 N.

Modul de lucru pentru dezagregarea probelor şi separarea în grup a lantanidelor prin precipitare sub formă de oxalaţi [5, 6]

Se cîntăreşte o probă de 2 g care se introduce într-un balon Erlenmeyer de 250 ml. Se adaugă 8 ml acid azotic concentrat şi 40 ml de acid percloric 70%. Se aduce la fierbere. Se continuă încălzirea pînă la apariţia vaporilor denşi de acid percloric şi apoi încă două ore. Se răceşte şi se adaugă 30 ml de apă şi cîteva picături de apă oxigenată 30%, pentru reducerea ceriului. Se încălzeşte apoi soluţia. Se mai adaugă 4 ml de acid clorhidric concentrat, dacă soluţia nu se limpezeşte rapid. Se răceşte şi se filtrează într-un balon cotat de 100 ml. Se spală hîrtia de filtru cu $HClO_4$ 15% şi se diluează la volum cu apa de spălare. Se ia o cotă parte din balonul cotat ce conţine proba dezagregată şi care trebuie să conţină aproximativ 0,5 g de oxizi ai lantanidelor. Se diluează la aproximativ 250 ml şi se aduce *p*H-ul la valoarea 1 cu soluţie de amoniac. Se încălzeşte soluţia la fierbere şi se adaugă 60 ml de soluţie saturată de acid oxalic, încet şi sub continuă agitare. Se răceşte şi se lasă să stea aproximativ 8 ore. Se filtrează precipitatul pe o hîrtie de filtru cu porozitate medie şi se spală cu o soluţie ce conţine 2% acid oxalic şi 0,3% HCl. Se introduce hîrtia şi precipitatul în paharul iniţial, se adaugă 20 ml de HNO_3 concentrat şi 5 ml $HClO_4$ 70% şi se evaporă la vapori albi de $HClO_4$. Se repetă apoi precipitarea sub formă de oxalaţi ca mai sus. Precipitatul obţinut se calcinează la aproximativ 900°C, obţinîndu-se suma de oxizi ai lantanidelor (şi în plus oxidul de toriu, atunci cînd acesta este prezent).

Rezultate şi discuţii

În figurile 1, 2, 3 şi 4 se prezintă spectrele de absorbţie ale unor soluţii de perclorat de praseodim, neodim, samariu şi europiu, în 1 N acid percloric. Ionul ClO_4^- nu formează complecşi cu ionii lantanidelor şi în mediu de $HClO_4$ aceştia se găsesc sub formă de ioni hidrataţi, care determină forma caracteristică a spectrului. Spectrele de absorbţie ale ionilor lantanidelor (cu excepţia lantanului şi ceriului) sînt complexe şi prezintă maxime foarte înguste şi bine definite, în contrast cu benzile de absorbţie largi observate de obicei pentru alţi cationi anorganici. Benzile de absorbţie ale ionilor

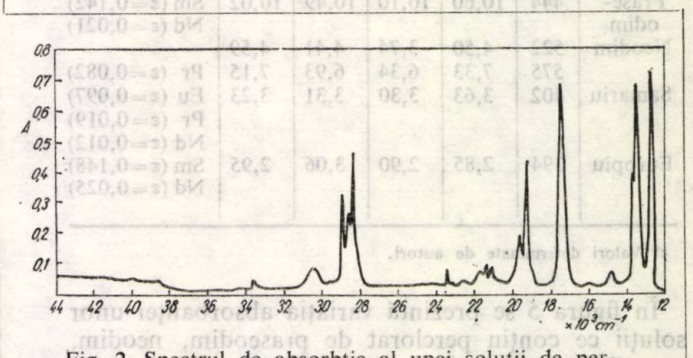


Fig. 2. Spectrul de absorbţie al unei soluţii de perclorat de neodim cu titrul de 0,0111 g Nd_2O_3/ml în $HClO_4$ 1 N.

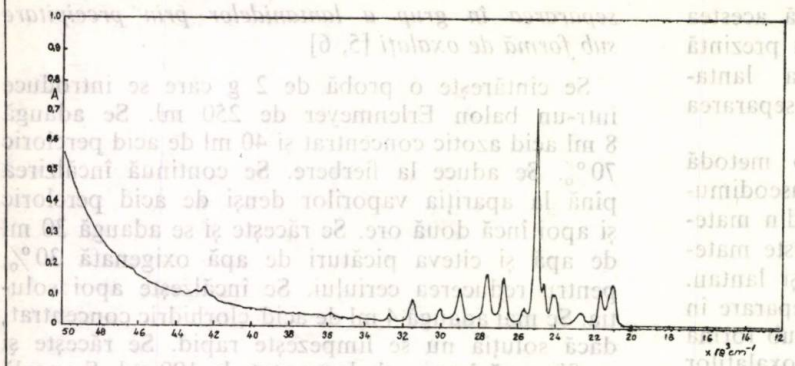


Fig. 3. Spectrul de absorbţie al unei soluţii de perclorat de samariu cu titrul de 0,0200 g Sm_2O_3/ml în $HClO_4$ 1 N.

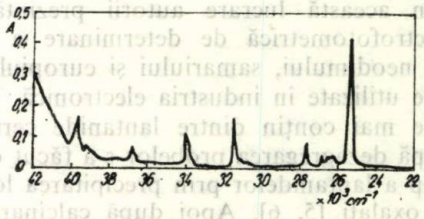


Fig. 4. Spectrul de absorbţie al unei soluţii de perclorat de europiu cu titrul de 0,0236 g Eu_2O_3/ml în $HClO_4$ 1 N.

lantanidelor se datoresc unor tranziţii electronice ce implică orbitalii 4f. Orbitalii 5s şi 5p exteriori protejează stările energetice electronice 4f de la perturbări majore prin cîmp ionic din afara sistemului atomic, permiţînd acestor stări să fie bine definite.

În scopul determinării spectrofotometrice a praseodimului, neodimului, samariului şi europiului s-au ales din spectrul fiecărui element, benzile de absorbţie ce prezintă absorbanţă maximă şi s-au determinat coeficienţii de absorbţie ai ionilor respectivi. De asemenea s-au determinat coeficienţii de absorbţie ai celor patru ioni studiaţi la lungimile de undă corespunzătoare maximelor de absorbţie pentru fiecare ion. În acest mod, prin calcul s-au putut elimina interferenţele reciproce ce apar la determinarea lor spectrofotometrică. În tabelul 1 se prezintă datele experimentale obţinute de autori, comparativ cu unele date din literatura de specialitate.

Tabelul 1

LUNGIMI DE UNDĂ ALE MAXIMELOR DE ABSORBŢIE UTILIZATE LA EFECTUAREA DE DETERMINĂRI, COEFICIENŢII DE ABSORBŢIE ŞI INTERFERENŢELE RECIPROCE LA DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A PRASEODIMULUI, NEODIMULUI, SAMARIULUI ŞI EUROPIULUI ÎN MEDIU DE $HClO_4$ 1 N.

Element	λ max. nm	ε*[10, 12], l. mol^{-1} cm^{-1}				Interferenţe
Praseodim	444	10,60	10,10	10,49	10,02	Sm (ε=0,142) Nd (ε=0,021)
Neodim	522	4,50	3,74	4,41	4,59	—
	575	7,33	6,34	6,93	7,15	Pr (ε=0,082)
Samariu	402	3,63	3,30	3,31	3,23	Eu (ε=0,097) Pr (ε=0,019) Nd (ε=0,012)
Europiu	394	2,85	2,90	3,06	2,95	Sm (ε=0,148) Nd (ε=0,025)

ε* Valori determinate de autori.

În figura 5 se prezintă variaţia absorbanţei unor soluţii ce conţin perclorat de praseodim, neodim, samariu sau europiu în 1 N $HClO_4$, la lungimile de undă corespunzătoare maximelor de absorbţie ale ionilor respectivi.

Se constată că există o dependenţă liniară între absorbanţă şi concentraţie, deci se respectă legea Lambert-Beer.

Pentru determinarea concentraţiei praseodimului, neodimului, samariului şi europiului din probe de concentraţie necunoscută, proba se dezagregă şi se face o separare în grup a lantanidelor urmărindu-se indicaţiile de la modul de lucru dat. Oxizii lantanidelor rezultaţi la calcinarea oxalaţilor se cîntăresc, determinîndu-se astfel suma de oxizi ai lantanidelor din proba de analizat. Apoi aceştia se dizolvă în $HClO_4$ 20% şi se diluează cu apă, astfel ca în final concentraţia de $HClO_4$ să fie 1 N. Prin măsurarea absorbanţei la patru lungimi de undă corespunzătoare maximelor de absorbţie pentru fiecare element se poate obţine un sistem de patru ecuaţii cu patru necunoscute (ce reprezintă concentraţiile celor patru lantanide) şi anume:

$$A_{1\,cm}^{394\,nm} = \varepsilon_{Pr}^{394\,nm} C_{Pr} + \varepsilon_{Nd}^{394\,nm} C_{Nd} + \varepsilon_{Sm}^{394\,nm} C_{Sm} + \varepsilon_{Eu}^{394\,nm} C_{Eu}$$

$$A_{1\,cm}^{402\,nm} = \varepsilon_{Pr}^{402\,nm} C_{Pr} + \varepsilon_{Nd}^{402\,nm} C_{Nd} + \varepsilon_{Sm}^{402\,nm} C_{Sm} + \varepsilon_{Eu}^{402\,nm} C_{Eu}$$

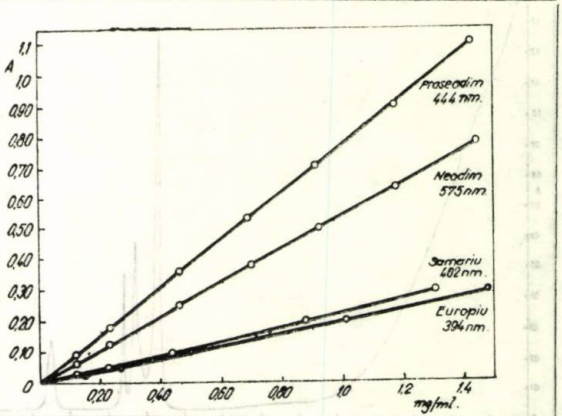


Fig. 5. Variaţia absorbanţei unor soluţii ce conţin perclorat de praseodim, neodim, samariu sau europiu în 1 N $HClO_4$ în funcţie de concentraţia lantanidului respectiv exprimată în mg oxid/ml.

$$A_{1\ cm}^{444\ nm} = \varepsilon_{Pr}^{444\ nm} C_{Pr} + \varepsilon_{Nd}^{444\ nm} C_{Nd} + \varepsilon_{Sm}^{444\ nm} C_{Sm} + \varepsilon_{Eu}^{444\ nm} C_{Eu}$$

$$A_{1\ cm}^{575\ nm} = \varepsilon_{Pr}^{575\ nm} C_{Pr} + \varepsilon_{Nd}^{575\ nm} C_{Nd} + \varepsilon_{Sm}^{575\ nm} C_{Sm} + \varepsilon_{Eu}^{575\ nm} C_{Eu}$$

Maximele de absorbţie ale ionilor lantanidelor sînt foarte înguste şi pentru a nu apărea erori la determinările de absorbanţă, acestea au fost făcute utilizînd o valoare mică a fantei spectrofotometrului, 0,05 mm, aceeaşi pentru toate determinările.

Pentru aflarea concentraţiilor praseodimului, neodimului, samariului şi europiului (în atomi gram la litru) din proba de analizat, în sistemul de ecuaţii menţionat se introduc valorile coeficienţilor de absorbţie ai ionilor determinaţi experimental, din tabelul 1. Sistemul de ecuaţii astfel obţinut se poate rezolva aplicînd regula lui Cramer. Acest mod de rezolvare este cel mai indicat cînd există un număr mic de probe de analizat. Cînd însă numărul probelor de analizat este mare, pentru a afla mai simplu concentraţiile celor patru lantanide se poate proceda astfel: se evaluează inversul matricei coeficienţilor de absorbţie, pentru aceasta fiecare element din matricea iniţială este înlocuit cu cofactorul său, matricea rezultată este transpusă şi împărţită la determinantul matricei iniţiale.

Concentraţiile celor patru componente, pentru orice amestec de compoziţie necunoscută pot, fi determinate apoi printr-o simplă înmulţire de matrice, matricea inversă a coeficienţilor de absorbţie şi matricea absorbanţelor măsurate la cele patru lungimi de undă. Urmează inversul matricei coeficienţilor de absorbţie:

$$K^{-1} = \frac{1}{681{,}5490} \begin{vmatrix} -0{,}0984 & -2{,}9951 & -68{,}0260 & +0{,}1950 \\ +0{,}0011 & -0{,}0343 & +0{,}7802 & -95{,}3316 \\ +6{,}9492 & -211{,}3417 & +0{,}3980 & +0{,}3292 \\ -231{,}3821 & +10{,}6032 & +0{,}0265 & +0{,}7913 \end{vmatrix}$$

Concentraţiile de praseodim, neodim, samariu şi europiu din proba de analizat pot fi determinate prin înmulţirea celor două matrice:

$$\begin{vmatrix} C_{Pr} \\ C_{Nd} \\ C_{Sm} \\ C_{Eu} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} K^{-1} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} A^{394\ nm} \\ A^{402\ nm} \\ A^{444\ nm} \\ A^{575\ nm} \end{vmatrix}$$

Determinările de absorbanţă s-au făcut utilizînd cuve de 5 cm. Considerînd valoarea minimă a absorbanţei ce se poate determina cu precizie satisfăcătoare 0,05, atunci concentraţiile minime de oxizi ai lantanidelor ce pot fi determinate din suma de oxizi (probă de 0,4 g dizolvată în 10 ml $HClO_4$ 1 N) sînt: 0,4% Pr_6O_{11}, 0,5% Nd_2O_3, 1,3% Sm_2O_3 şi Eu_2O_3.

Tabelul 2

REZULTATE ANALITICE OBŢINUTE PENTRU DOUĂ TIPURI DE MATERIALE UTILIZATE ÎN INDUSTRIA ELECTRONICĂ

Component	Proba I	Proba II
Pr_6O_{11}	2,19%	16,98%
Nd_2O_3	90,96%	59,16%
Sm_2O_3	~0,3%	2,01%
Eu_2O_3	urme	urme
CeO_2	0,10%	—
La_2O_3	—	14,10%
Fe_2O_3	0,0005%	0,011%
Pierderi la calcinare	6,55%	7,36%

În tabelul 2 se dau rezultatele analitice obţinute la analiza unor probe complexe cu conţinut de lantanide, şi pentru care determinarea praseodimului, neodimului, samariului şi europiului s-a făcut aplicînd metoda prezentată.

Concluzii

Metoda de analiză propusă permite determinarea spectrofotometrică rapidă a praseodimului, neodimului, samariului şi europiului în amestec, ţinîndu-se seama de interferenţele reciproce ce apar şi care sînt eliminate prin calcul. Aceste interferenţe se datoresc unor benzi secundare de absorbţie ale ionilor interferenţi existente la aceeaşi lungime de undă cu maximul de absorbţie al ionului studiat şi nu unor modificări ale coeficienţilor de absorbţie ai ionilor. Dintre celelalte lantanide nu interferă în determinări decît dysprosiul, holmiul şi erbiul. În general se poate realiza o separare în grup a lantanidelor de celelalte elemente prin precipitare sub formă de oxalaţi. În cazul prezenţei unor elemente interferente sînt necesare unele separări prealabile ale acestora [13]. Dacă sînt prezente toate lantanidele în proba de analizat, după separarea în grup a acestora este necesară o separare a lantanidelor uşoare de cele grele, de exemplu prin precipitare sub formă de sulfaţi insolubili [14].

Sensibilitatea determinării praseodimului, neodimului, samariului şi europiului în suma de oxizi rezultată la calcinarea oxalaţilor este de ordinul procentelor şi zecimilor de procent, în proba de analizat conţinutul acestor elemente putînd fi mult mai mic.

1. MUNSHI, K. N. şi DEY, A. K., Analyt. Chem., **36**, 1964, p. 2003.
2. TSERKASAVICH, K. A. şi POLUETKOV, N. S., Zh. Analit. Khim., **19**, 1964, p. 1309.
3. BUDESINSKY, B. şi MENLOVA, B., Talanta, **14**, 1967, p. 688.
4. PYATNITSKII, I. V. şi GAVRILOVA, E. F., Zh. Anal. Khim., **25**, 1970, p. 445.
5. CLINCH, J. şi SIMPSON, E. A., Analyst, **82**, 1957, p. 258.
6. CARRON, M. K., şi SKINNER, D. L., şi STEVENS, R. E., Analyt. Chem., **27**, 1955, p. 1058.
7. RAINS, T. C., HOUSE, M. P. şi MENIS, O., Analyt. Chim. Acta, **22**, 1960, p. 315.
8. WILLARD, K. H. şi YOUNG, P., J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 1379.
9. BLATZ, L. A., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 249.
10. HARRIS, R. şi HAWLEY, J. M., unpublished research. "Treatise on Analytical Chemistry", Kolthoff, I. and Elving, L. Editors, part. II, **8**, p. 102, Interscience Publishers, 1963.
11. STEWART, D. C. şi KATO, D., Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 164.
12. BANKS, C. V. şi KLINGMAN, D. W., Analyt. Chim. Acta, **15**, 1956, p. 356.
13. VICKERY, R. C., "Analytical Chemistry of the Rare Earths", p. 44. Pergamon Press, 1961.
14. Idem p. 36.

Intrat în redacţie: 20. III. 1982

ANGELA LUPU
MARIA ANGHEL
RADU AVRAM
POMPILIA VITAN

Cosintam 12.5 — inhibitor de coroziune pentru băile de decapare acidă a oțelului și fontei

C.Z. 620.197.6

Studiile efectuate au precizat acțiunea de inhibitor de coroziune a produsului COSINTAM 12.5 pentru oțeluri și fontă în mediu de acizi anorganici (HCl, HF, H_2SO_4) și amestec HF—HCl, în procesul de decapare a suprafețelor acestor materiale.

The corrosion inhibiting action of the product COSINTAM 12.5 applied on steel and cast iron in a medium of inorganic acids (HCl, HF, H_2SO_4) and HF-HCl mixture was investigated in the surface pickling process of these materials.

Проводились работы по уточнению действия коррозионного ингибитора продукта COSINTAM 12.5 для стали и чугуна в среде неорганических кислот (HCl, HF, H_2SO_4) и смеси HF — HCl в процессе декапировки поверхности этих материалов.

Îndepărtarea oxizilor de pe suprafața metalelor feroase, în scopul pregătirii acestora pentru acoperiri ulterioare, se realizează prin decapare cu acizi anorganici (HCl, H_2SO_4, HF), organici (citric etc.) sau cu amestecuri ale lor. Acidul, însă, reacționează și cu metalul de bază, ceea ce duce atît la pierderi de metal nerecuperabil, cît și la modificări ale proprietăților mecanice ale acestuia prin fragilizarea parțială a lui, ca urmare a difuziunii hidrogenului rezultat din reacție:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

De asemenea, trebuie luat în considerare și faptul că degajarea hidrogenului în atmosfera de lucru este periculoasă datorită posibilității formării de amestecuri explozive cu aerul.

Din considerente tehnico-economice, dar și de asigurare a condițiilor de securitate a procesului de decapare, în băile de decapare a metalelor și aliajelor se adaugă inhibitori de coroziune. Aceștia au, deci, rolul de a limita procesul la reacția acidului cu oxizii de pe suprafață, lăsînd metalul neatacat.

Inhibarea acizilor este un proces reversibil; la o valoare a *p*H-ului mai mare de 6,5 echilibrul se deplasează în sensul îndepărtării moleculei de inihibitor de pe suprafața metalului; la un *p*H mai mic de 6,5, deplasarea are loc în sensul adsorbției moleculei de inhibitor pe suprafața metalului.

Se folosesc atît inhibitori anorganici, cît și organici, care încetinesc procesele chimice și electrochimice fie anodice, fie catodice, fie ambele (inhibitori micști) [1—5].

Dr. ing. ANGELA LUPU și ing. RADU AVRAM, Institutul politehnic București. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. MARIA ANGHEL, Întreprinderea de construcții piese metalice și prefabricate, București.
Ing. POMPILIA VITAN, Institutul de cercetări și proiectări în transporturi, București.

Inhibitorii anodici (amine grase și derivați aminoacizi, substanțe oxidante—cromați, azotați, benzoați, borați) creează pe suprafețele anodice pelicule protectoare, în compoziția cărora intră ioni metalici desprinși din rețeaua cristalină a metalului, ca urmare a procesului anodic. Aceste pelicule constituie o barieră la trecerea metalului în soluție, prin micșorarea zonei anodice active; în concluzie se diminuează viteza de coroziune a metalului. Inhibitorii oxidanți din această categorie produc o pasivare anodică, în timp ce cei neoxidanți au efect numai în prezența unei cantități suficiente de oxigen în sistem, care prin combinare cu inhibitorul conferă o polarizare anodică.

Acceptorii de electroni pot fi hidrogenul, oxigenul, ionii metalici, coloizii purtători de sarcini electrice, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ etc.

Inhibitorii catodici nu acționează niciodată cu efecte inverse.

Lucrarea prezintă rezultatele privind efectele de inhibitor de coroziune ale produsului COSINTAM 12.5, folosit pentru decaparea unor tipuri de oțeluri cu HCl 15%, operație efectuată înainte de zincarea electrochimică și termică. Inhibitorul este de natură organică, substanță tensioactivă cationică, obținut din materii prime indigene ce se prezintă sub formă de lichid vîscos, brun, cu miros slab caracteristic, solubil în soluții apoase de HCl, HF, H_2SO_4.

Partea experimentală

S-au determinat:

— viteza de coroziune a oțelului în acid clorhidric, cu și fără inhibitor;

— eficiența inhibitorului la diferite concentrații;

— influența temperaturii asupra vitezei de coroziune a oțelului și a eficienței inhibitorului;

În execuția probelor de laborator s-a căutat să se realizeze o similitudine cît mai apropiată cu condițiile din atelierele de producție.

Pentru obținerea de rezultate concludente s-a dat atenție atît metodei propriu-zise de încercare, cît și metodei de măsurare a coroziunii.

S-au folosit pentru determinări ambele metode, gravimetrică și volumetrică.

Eficiența unui inhibitor (P) se determină prin metoda gravimetrică după formula:

$$P\,[\%] = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100$$

în care:

G este pierderea în greutate a probei-martor;

G_1 — pierderea în greutate a probei din baia de acid cu inhibitor.

Sensibilitatea metodei volumetrice formează principalul ei avantaj (de 10—20 ori mai mare decît la metoda gravimetrică), permițînd posibilitatea trasării curbei: viteză de coroziune funcție de timp, pentru o singură probă, aceasta rămînînd în soluție pe tot timpul încercării. Volumul de hidrogen degajat se exprimă în: $cm^3/cm^2 \cdot h$ sau pe zi.

Rezultate și discuții

I. S-a determinat la temperatura de 25°C eficiența produsului ca inhibitor de coroziune pentru oțelul OL 60, în HCl de concentrație 10% și, respectiv, 15%, adăugat în baia de decapare. Rezultatele testelor gravimetrice și volumetrice sînt date în tabelul 1.

Din analiza rezultatelor încercărilor prezentate, se poate trage concluzia că eficiența optimă a inhibitorului COSINTAM 12.5 se manifestă la concentrația de 0,04% în băile de acid clorhidric 15%.

Creșterea concentrației inhibitorului peste 0,04% nu este indicată, eficiența înregistrînd o ușoară scădere.

Eficiența economică a inhibitorului COSINTAM 12.5, în băile de HCl 15% corespunde concentrației de 0,01%.

În băile de HCl 10% inhibitorul COSINTAM 12.5 are o eficiență destul de scăzută (maximum 61%). Deci, se indică folosirea lui în băi cu concentrație de 15% HCl.

Din analiza rezultatelor obținute prin metoda volumetrică, se constată că valorile eficienței inhibitorului COSINTAM 12.5 sînt superioare celor obținute prin metoda gravimetrică, aceasta deoarece metoda de lucru volumetrică este mai sensibilă, și astfel se elimină sursele de erori.

Eficiența maximă este de 80% la concentrația inhibitorului de 0,04%, dar la o valoare relativ apropiată, 77%, se situează și eficiența inhibitorului la o concentrație de 0,01%.

Astfel, se poate trage aceeași concluzie ca și în cazul testelor gravimetrice, și anume, concentrația economică a inhibitorului indicată este de 0,01%.

Deoarece în atelierul de galvanizare electrolitică se lucrează cu mai multe băi de decapare prealabilă, încălzite prin manta cu apă, la temperatura medie de 40°C, s-au efectuat determinări de laborator, atît prin metoda gravimetrică, cît și volumetrică, pentru stabilirea eficienței produsului COSINTAM 12.5 și la această temperatură. Rezultatele determinărilor sînt redate tot în tabelul 1.

Se observă că factorul temperatură influențează asupra eficienței inhibitorului; raportată și la concentrație, influența este mult mai sensibilă. Astfel, eficiența maximă se manifestă la concentrația de 0,04%, diferența față de concentrația de 0,01% fiind de 28% (metoda volumetrică). Doza optimă indicată pentru soluții de decapare HCl 15%, la temperatura de 40°C, este de 0,04%.

II. De asemenea, s-au efectuat experimente pentru precizarea protecției anticorosive a altor tipuri de oțeluri, de exemplu OL 52—2 K, și pentru alți acizi folosiți ca decapanți. Rezultatele sînt redate în tabelul 2. Din analiza rezultatelor se constată că produsul COSINTAM 12.5 are un efect de inhibare bun în soluția de decapare de HCl 15% pentru oțelul OL 52 -2 K. La o variație a concentrației între 0,005 și 0,05%, eficiența crește de la 67,5% pînă la 69,6%, deci foarte lent.

Tabelul 1

EFICIENȚA INHIBITORULUI DE COROZIUNE ÎN SISTEMUL OL 60—HCl 10% ȘI RESPECTIV 15%—H_2O LA 25°C ȘI LA 40°C

Concentrația inhibitorului, %	Temperatura 25°C					Temperatura 40°C		
	sol. HCl 10%		sol. HCl 15%			sol. HCl 15%		
	k [g/m².h]	P met.grav. %	k, [g/m².h]	P met.grav, %	P met.vol., %.	k, [g/m².h]	P met.grav., %	P met.vol. %
0,0	18,0	0	32,5	0	0	100,8	0	0
0,005	12,6	33,2	16,2	42,6	77,0	—	—	51,0
0,01	7,2	61,4	11,9	63,3	77,0	30,7	69,5	70,0
0,02	10,0	47,0	13,2	59,0	76,0	24,7	75,0	—
0,03	—	—	14,3	55,0	—	—	—	78,0
0,04	8,2	56,7	8,8	72,0	80,0	18,1	84,0	—
0,05	—	—	9,2	71,0	—	—	—	

K = pierdere metal-prin coroziune.
P = met. grav. = protecție determinată prin metoda gravimetrică
P = met. vol. = protecție determinată prin metoda volumetrică.

S-au continuat probele cu concentrații de inhibitor de peste 0,08% pînă la 0,2%, eficiența crescînd proporțional de la 73,7 la 76,1%. Peste concentrația de 0,2% nu s-a continuat, considerîndu-se că creșterea eficienței este destul de lentă față de creșterea consumului de inhibitor.

Din încercările efectuate se poate trage concluzia că eficiența optimă a inhibitorului COSINTAM 12.5 în soluții de decapare acidă (HCl 15%) pentru oțelul OL 52—2 K este de 76,1%, la concentrația de 0,2% inhibitor. Totuși, concentrația economică se consideră 0,05%, diferența de eficiență fiind de numai 6,4%, la o scădere a concentrației de 4 ori.

Deoarece decaparea industrială se realizează și cu H_2SO_4, s-au realizat experimente și în acest mediu. Determinarea vitezei de coroziune a oțelului în soluții de decapare de H_2SO_4 și a efectului de inhibitor de coroziune al produsului COSINTAM 12.5 prin metoda gravimetrică a condus la rezultatele redate în tabelul 2, din care se desprind următoarele: acest inhibitor se poate folosi în soluții de decapare sulfurică. Eficiența optimă a inhibitorului COSINTAM 12.5 se manifestă la concentrații de 0,03%, cu prezentarea unui aspect curat al suprafeței piesei decapate. Concentrațiile de 0,1—0,3% nu intră în discuție, deși randamentul de inhibare este mai ridicat, din cauza aspectului necorespunzător al suprafeței piesei decapate în soluție de inhibitor, și anume: aglomerare de inhibitor pe suprafață.

III. Anumite tipuri de aliaje se decapează în soluții de HF, respectiv amestec HF—HCl. Astfel, s-a determinat eficiența de inhibitor de coroziune a produsului COSINTAM 12.5, în soluții de HF 10% și amestec HF 7%, HCl 8%, H_2O 85%, pentru fonta tip Fm-32n. Rezultatele sînt redate în tabelul 3.

Concluziile experimentelor au precizat că, eficiența inhibitorului COSINTAM 12.5 în soluții de decapare de HF 10% a fontelor maleabile tip Fm-32n este foarte scăzută și scade cu creșterea concentrației inhibitorului. Practic, acest inhibitor nu este indicat pentru soluții de decapare acidă, HF 10%, a fontelor maleabile.

Eficiența inhibitorului COSINTAM 12.5 în soluții de decapare acide (HF + HCl) a fontelor 32n variază între 19,5 și 57,1%, la o creștere a concentrației de 10 ori (de la 0,01 la 0,1%). Saltul principal se produce la concentrația de 0,02%, cînd eficiența aproape se dublează la dublarea concentrației inhibitorului.

De asemenea, un salt relativ mare se observă și la concentrația de 0,03%. Peste această concentrație, eficiența crește foarte puțin 4—5% și chiar se observă o scădere a ei la concentrația de 0,1%.

Eficiența inhibitorului COSINTAM 12.5 în soluții de decapare acidă (HF + HCl) a fontelor se situează la valori medii (maximum 57%), totuși se indică folosirea acestui produs în special pentru eliminarea degajărilor nocive în atmosfera de lucru.

Tabelul 2

EFICIENȚA INHIBITORULUI DE COROZIUNE ÎN SISTEMUL OI 52—2K,HCl 15%—H_2O și H_2SO_4 15%—H_2O LA 25°C

Concentrația inhibitorului, rap. la sol.HCl 15%			Concentrația inhibitorului față de sol. H_2SO_4 diluat	Concentrația H_2SO_4 15% (166 g/l)		
%	K, g/m².h	P, %	%	K, g/m².h	P, %	Observații
0	305,6	—	0,00	381,0	0,0	aspect corespunzător
0,005	99,2	67,5	0,005	243,6	33,9	aspect corespunzător
0,02	98,9	67,6	0,020	130,3	64,5	aspect corespunzător
0,04	93,1	69,5	0,040	142,5	63,3	aspect corespunzător
0,05	92,4	69,7	—	—	—	aspect corespunzător
0,06	332,0	—	—	—	—	aspect corespunzător
0,08	87,0	73,7	—	—	—	aspect corespunzător
0,10	85,5	74,2	0,100	113,1	70,3	necorespunzător aglomerarea inhibitorului pe suprafața piesei
0,2	79,0	76,1	0,300	78,4	79,4	

Tabelul 3

EFICIENȚA INHIBITORULUI DE COROZIUNE ÎN SISTEMUL FONTĂ 32n HF 10%—H_2O, RESPECTIV HCl—8%, HF—7%—H_2O LA 25°C

Concentrația inhibitorului rap. la sol HF 10%				Concentrația inhibitorului în sol. HF + HCl	Concentrația soluției HCl 8%; HF 7%		
%	K, g/m².h	P %	Observații	%	K g%m².h	P %	Observații
0	147,0	—	martor	0	266,2	—	martor
0,01	—	—	—	0,01	214,0	19,5	
0,02	104,8	28,7	eficiență	0,02	175,5	34,0	
0,03	147,0	6,0	f. scăzută	0,03	126,7	52,4	
0,005	95,6	34,9	—	0,05	114,0	57,1	
0,1	—	—	—	0,1	123,7	53,5	

Tabelul 4

STABILITATEA ACȚIUNII DE PROTECȚIE A INHIBITORULUI DE COROZIUNE COSINTAM 12.5

Timp ore	ml H_2 degajat	
	martor (în sol. HCl 15%)	probă (în sol. HCl 15% cu adaos de 0,01 % COSINTAM 12.5)
1	18,1	2,0
2	36,0	3,2
3	—	4,8
4	—	6,0
5	—	7,4
⋮	⋮	⋮
22	—	35,2

IV. Pentru a preciza durata de timp în care produsul COSINTAM 12.5 își menține capacitatea de protecție la temperatura de 25°C, s-a determinat volumul de hidrogen degajat la menținerea unui eșantion de OL 60 în soluție de 15%, cu adaos de inhibitor de 0,01%. În tabelul 4 se redau valorile obținute pentru proba-martor și proba inhibată.

Se constată că viteza de coroziune a probei neinhibate este de 10 ori mai mare decît a probei din soluția de adaos de inhibitor. Stabilitatea inhibitorului în timp depășește 6 ore (cît a fost posibil să se urmărească în cadrul unui schimb), dar nu mai prezintă nici o eficiență după 22 de ore.

Deci, este important ca în băile de decapare acidă să se introducă zilnic, pe fiecare schimb, o cotă de întreținere bine stabilită, în funcție și de cantitatea de piese decapate, pentru a se menține concentrația inhibitorului în limita dozei optime stabilite în studiu.

Concluzii

Studiile realizate privind acțiunea de inhibitor de coroziune a produsului COSINTAM 12.5 pentru oțeluri și fontă în mediu de acizi anorganici, HCl, HF, H_2SO_4 și amestecuri ale acestora, au arătat că:

— produsul prezintă cea mai mare eficiență pentru mediu de HCl, ceea ce îl recomandă să fie folosit la decaparea oțelurilor în acest acid la o concentrație de 15%;

— concentrația optimă eficientă de inhibitor de coroziune (0,1—0,4%) corespunde și sub aspect economic;

— prin folosirea lui, în afara economiei de metal, s-a obținut și îmbunătățirea calității suprafeței metalelor decapate și, deci, a depunerilor metalice ulterioare.

Bibliografie

1. BAKER, H. R., și SINGLETERRY, C. R., Corrosion **28**, nr. 10, 1979, p. 385.
2. RADOVICI, O., și POPA, M. V., Rev. Chim., **27**, nr. 1, 1976, p. 49.
3. APOSTOLACHE, S., Revista de Coroziune nr. 3, 1970, p. 50 și nr. 2, 1971, p. 80.
4. ROMAN, E., Rev. Chim., **24**, nr. 7, p. 545 și nr. 8, 1973, p. 625
5. LUPU, A., ANGHEL, M., Rev. Chim. **31**, nr. **2**, 1980, p. 179.

Intrat în redacție: 16. IX. 1981

recenzie

* * * Ion-Selective Electrodes, 3. Third Symposium. **Electrozi Ion — Selectivi, 3. Al treilea simpozion** Mátrafüred, Ungaria, 13—15 octombrie 1980. Editat de E. PUNGOR și I. BUZAS. Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1981, 428 pag.

Cartea cuprinde lucrările susținute la cel de-al treilea simpozion cu tema Electrozi ion-selectivi, ținut între 13 și 15 octombrie 1980 la Mátrafüred în Ungaria. Acest volum este publicat de Elsevier Scientific Publishing Company ca cel de-al 8-lea volum din seria simpozioanelor de chimie analitică — („Analytical Chemistry Simposia Series"). — Comitetul de organizare al simpozionului a fost format din: Acad. Prof. Dr. E. Pungor, președinte, Dr. K. Tóth, Dr. Gy. Farsang, secretari, Dr. Zs. Fehér, Dr. G. Nagy, membrii și Dr. E. Gráf, organizator. Este redată și lista participanților la simpozion, care cuprinde 63 de persoane din 16 țări.

Lucrările prezentate la simpozion au fost grupate în patru capitole și anume: „Conferințe plenare," „Expuneri fundamentale," „Comunicări" „Discuții la masa rotundă. Fiecare lucrare este redată în extenso și este urmată de o relatare a discuțiilor purtate pe marginea ei. În primul capitol, Conferințe Plenare, sînt prezentate 4 conferințe și anume cea a lui R. G. Bates (S.U.A.) cu titlul „Comportarea termodinamică a electrozilor ion-selectivi", în care descrie un procedeu de caracterizare a acestei comportări, cu exemplificări. Urmează apoi conferința lui R. P. Buck. (S.U.A.) „Metoda impedanței aplicată la investigarea electrozilor ion — selectivi" în care tratează determinarea unei funcții descriptive a sistemului pentru electrozi. În continuare lucrarea lui J. Koryta (Japonia) „Electroliza la interfața a două soluții de electrolit nemiscibile și aspectele sale analitice" prezintă principalele aplicații ale fenomenului. Ultima lucrare este a unui colectiv de autori P. Ogenfuss, W. E. Morf, R. J. Funck, H. V. Pham, R. E. Zünd, E. Pretsch și W. Simon (Elveția) tratînd despre „Transportul de ioni prin membrane cu purtători neutri" în care s-a studiat transportul electrodialitic al ionilor prin membrane-solvent polimerice, care conțineau purtători neutri selectivi.

Al doilea capitol al cărții, „Expuneri fundamentale," conține cinci lucrări. Cel mai amplu capitol al volumului este cel de-al treilea, „Comunicări," ce conține 23 de comunicări.

În partea a patra a lucrării, „Discuții la masa rotundă," sînt cuprinse discuții pe teme selectate care au abordat probleme de standardizare la măsurători cu electrozi ion-selectivi de foarte mare actualitate în controlul calității produselor. În acest context este prezentată pe larg lucrarea lui E. Hulanicki (Polonia) „Tamponi ionici pentru standardizarea electrozilor ioni-selectivi.

Se mai prezintă o discuție despre „Clasificarea electrozilor ion-selectivi". Discuția este generală și se referă la principii ce pot fi luați în considerare pentru o clasificare fără însă a stabili una nouă. Lucrarea „Ion-Selective Electrodes, 3", în ansamblul ei constituie o lucrare utilă pentru electrochimiști și are meritul de a ne informa detaliat asupra cercetărilor recente efectuate.

G. KALMUȚCHI

ILIE MÂNDRU
MINODORA LECA

Flocularea suspensiilor din ape cu polielectroliți cationici

C.Z. 628.543

S-a studiat capacitatea de floculare a clorurilor de polimetilen-(N,N-dimetilpiperidiniu) cu diferite mase moleculare față de dispersiile apoase de argile. S-a pus în evidență dependența CFM de conformația polimerului — reflectată prin dependența viscozității intrinseci de tăria ionică a soluției, concentrația fazei disperse și pH-ul mediului. Prezența în sistem a moleculelor amfifile de tip anionic determină o scădere a capacității de floculare.

The flocculation capacity of the different molecular weights polymethylen (N,N-dimethyl-piperidine) chloride in the case of some clay dispersions in water was studied. The dependence of maximum flocculation concentration (MFC) on polymer conformation — as obtained from the dependence of intrinsic viscosity on the solution ionic strength, the disperse phase concentration and the environement pH have been established. By introducing anionic type surfactant molecules in the system a decrease of the floculation capacity was obtained.

Изучена флокулирующая способность полиметилен (N, N-диметил-пиперидиний) хлоридов различной молекулярной массы по отношению к водным дисперсиям глин. Выявлена зависимость МФК от конформации полимера, отражающаяся в зависимости характеристической вязкости от ионной силы раствора, концентрации дисперсной фазы и pH среды. Присутствие в системе амфифильных молекул анионного типа ведет к понижению флокулирующей способности.

Tratarea apelor naturale puțin poluate nu ridică în prezent probleme deosebite, coagulanții clasici de tipul sulfatului de aluminiu sau al clorurii ferice realizînd o separare bună. Pe măsura creșterii gradului de poluare, în cazul apelor reziduale industriale și menajere, separarea prin tratamentele clasice devine tot mai puțin eficientă. În aceste condiții, în vederea îmbunătățirii procesului de separare, utilizarea floculanților polimerici ionici sau neionici solubili în apă devine adesea o necesitate.

Alegerea floculantului polimeric, precum și folosirea lui singur sau în asociație cu coagulanții clasici sînt determinate de natura și încărcarea electrică a dispersiei din ape [1].

Turbiditatea apelor puțin poluate este determinată, în primul rînd, de dispersiile de argile, care au caracter hidrofob. Odată cu creșterea gradului de poluare cu detergenți și alte substanțe organice, datorită capacității de schimb ionic și fenomenelor de adsorbție, dispersiile de argile devin tot mai hidrofile; acestora li se adaugă dispersii cu caracter liofil, formate în special din molecule organice (așa-numiții coloizi colorați), precum și o mare varietate de alge vii sau moarte.

Dimensiunile suspensiilor din ape variază în limite largi, fiind cuprinse între 4 și 10 mμ pentru coloizii colorați, 0,1—2 μ pentru dispersiile de argile și peste 300 μ pentru algele filamentoase [2].

Distrugerea suspensiilor liofobe stabilite electrocratic cu ajutorul electroliților [3] poate fi descrisă cu ajutorul teoriei DLVO [4, 5].

Folosirea polimerilor pentru destabilizarea sistemelor coloidale din ape reprezintă un proces mult mai complex, atît datorită faptului că aceștia pot acționa și ca agenți de stabilizare sterică [6], cît și datorită mecanismelor diferite de acțiune. Observarea fenomenelor de floculare cu polimeri a condus la postularea a trei mecanisme de acțiune care nu se exclud, ci, din contră, concură la realizarea separării. Aceste mecanisme iau în considerație efectul de neutralizare a încărcării superficiale, al formării punților de legătură între particule și al deshidratării reciproce.

Separarea prin efectul electrolitului asupra stratului dublu electric se explică prin comprimarea stratului difuz al particulelor fazei disperse, datorată atît tăriei

Dr. chim. ILIE MÂNDRU, și dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

ionice, cît şi reacţiei cu polielectrolitul [7, 8]. Ca rezultat, repulsia electrostatică se micşorează şi apare posibilitatea manifestării forţelor de atracţie van der Waals dintre particule, ceea ce determină unirea acestora.

Conform mecanismului menţionat, masa moleculară a floculantului ar trebui să nu influenţeze sensibil fenomenul, iar comportarea dispersiilor cu proprietăţi fizice asemănătoare faţă de un anumit floculant să fie identică.

Studiile de floculare cu polimeri solubili, ionici şi neionici, au evidenţiat, în marea majoritate a cazurilor, o dependenţă puternică de masa moleculară a floculantului, ceea ce a condus la formularea mecanismului de floculare prin formarea punţilor de legătură, alcătuite din catene polimerice, între particulele fazei disperse [9, 10], proces numit bridging.

Flocularea prin bridging presupune adsorbţia aceleiaşi molecule de polimer floculant pe două sau mai multe particule. Acest mecanism de floculare poate fi înţeles calitativ şi cantitativ pe baza modelului buclat de adsorbţie a polimerilor pe solide, conform căruia adsorbţia are loc printr-un număr limitat de puncte de pe catena polimerică, restul de lanţ formînd bucle a căror grosime este în funcţie de masa moleculară [11]. Efectul formării stratului de polimer a fost interpretat [12] în lumina teoriei fenomenului coagulării propusă de Smoluchowski, avînd ca rezultat creşterea probabilităţii de ciocnire între particule. Smellie şi La Mer [10] au arătat că eficienţa de floculare este maximă cînd gradul de acoperire a suprafeţei solidului cu polimer este în jur de 0,5.

Un grad de acoperire mai mare conduce la stabilizarea sterică [13], în care rolul hotărîtor revine factorului entropic.

Aceste date indică faptul că pentru un anumit sistem există o concentraţie determinată de polimer pentru care flocularea este maximă (CFM).

Dependenţa grosimii stratului de polimer adsorbit de masa moleculară duce la o puternică influenţă a acesteia asupra cineticii procesului de floculare [12]. În cazul polimerilor ionici, atît gradul de extindere a macromoleculei, cît şi grosimea stratului de polimer adsorbit sînt determinate şi de tăria ionică a soluţiei [14].

Flocularea dispersiilor cu polimeri presupune legarea sub o anumită formă a polimerului de suprafaţa particulelor fazei disperse.

În cazul floculanţilor neionici sau al celor ionici cu sarcină de semn contrar celei a fazei disperse, legarea se realizează fie prin legături de hidrogen, fie prin schimb ionic cu contraionii fazei disperse.

În cazul polielectroliţilor cu sarcini de acelaşi semn ca faza dispersă, flocularea poate avea loc numai în prezenţa unor electroliţi cu care floculantul formează complecşi ce se adsorb ulterior [8, 15, 16]. Coagularea dispersiilor liofobe în prezenţa floculanţilor cu sarcini electrice de acelaşi semn are loc la concentraţii de electroliţi mult mai mici decît cele prevăzute de regula Schultze — Hardy, şi de aceea fenomenul a fost denumit floculare prin sensibilizare.

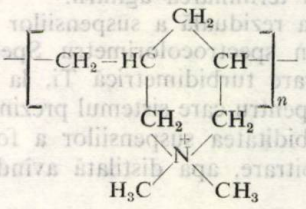
Flocularea prin deshidratare reciprocă este specifică coloizilor cu caracter hidrofil sau chiar soluţiilor şi se explică prin formarea unor compuşi insolubili. Fenomenul este utilizat, de exemplu, în clasificarea berei [17], în interacţiunea anticorp-antigen, agregarea bacteriilor, coeziunea membranelor celulare etc.

Din cele cîteva aspecte prezentate privind flocularea dispersiilor cu polimeri rezultă clar complexitatea deosebită a fenomenului.

Cercetările prezente au fost întreprinse cu scopul de a pune în evidenţă capacitatea floculantă a unui nou tip de polimer cationic asupra dispersiilor de argile. S-a urmărit influenţa masei moleculare, a tăriei ionice, a *p*H-ului şi a modului de agitare asupra flocularii. Natura suprafeţei dispersiilor de argile a fost modificată prin adaos de substanţe superficial active anionice.

Avîndu-se în vedere rolul important al conformaţiei polimerului cationic (gradul de extindere) în soluţie asupra capacităţii de floculare, s-a studiat modificarea acesteia, evidenţiată prin dependenţa viscozităţii de tăria ionică.

În calitate de floculanţi cationici s-a folosit o serie de cloruri de polimetilen-(N,N-dimetilpiperidiniu), cu unitatea structurală:



obţinute prin ciclopolimerizare, cu mase moleculare medii gravimetrice cuprinse între 170 000 şi 520 000 şi notate PEC, urmate de o cifră ce indică masa moleculară.

Partea experimentală

Determinarea viscozităţilor

Dependenţa conformaţiei floculanţilor cationici de tăria ionică a soluţiei a fost evaluată din modificarea viscozităţii. Viscozităţile soluţiilor de PEC au fost determinate cu un viscozimetru capilar tip Ubelohde (Schott) Oa, în apă distilată cu conductivitatea de $3 \cdot 10^{-6}$S, în prezenţă de NaCl, Na_2SO_4 şi $Al_2(SO_4)_3$.

Suspensia de argilă pentru floculare

Pentru obţinerea unei suspensii de argilă cu o stabilitate mărită s-a măcinat argila într-o moară cu bile. Argila măcinată s-a adăugat în apă distilată în proporţie de 2—2,5 g/l, amestecul a fost agitat energic şi lăsat să sedimenteze peste 72 ore. Supernatantul a fost sifonat şi utilizat în experimentele de floculare. Suspensia obţinută este relativ stabilă: ea nu-şi modifică turbiditatea într-un interval de 2—3 ore. Suspensii de diverse concentraţii au fost obţinute prin diluare cu apă distilată. Suspensiile astfel obţinute sînt sisteme polidisperse a căror curbă de distribuţie (fig. 1) a fost determinată prin analiză microscopică, dimensiunea cea mai probabilă situîndu-se în jur de 11 μ.

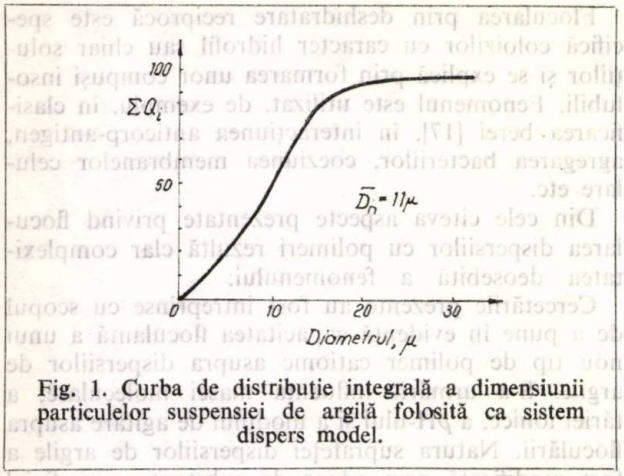


Fig. 1. Curba de distribuţie integrală a dimensiunii particulelor suspensiei de argilă folosită ca sistem dispers model.

Păstrarea timp mai îndelungat a acestor suspensii duce la sedimentare. Prin agitare energică are loc redispersarea cu obţinerea suspensiei iniţiale.

Determinarea eficienţei de floculare

Capacitatea de floculare a polielectroliţilor cationici s-a apreciat prin scăderea turbidităţii suspensiei lăsată în repaos timp de 60 min după adăugarea polimerului şi terminarea agitării.

Turbiditatea reziduală a suspensiilor a fost determinată cu un spectrocolorimetru Spekol, folosind anexa de titrare turbidimetrică Ti, la lungimea de undă 54 nm, pentru care sistemul prezintă turbiditate maximă. Turbiditatea suspensiilor a fost exprimată în unităţi arbitrare, apa distilată avînd turbiditatea $\tau = 3-4$.

Determinarea potenţialului electrocinetic

Pentru calcularea potenţialului electrocinetic au fost determinate mobilităţile electroforetice prin metoda macroelectroforetică, urmărindu-se vizual deplasarea limitei de separaţie dintre suspensie şi lichidul supernatant separat prin centrifugarea suspensiei. Suspensiile iniţiale au sarcină electrică negativă.

Rezultate şi discuţii

1. *Conformaţia polielectroliţilor cationici în prezenţa sărurilor*

Extinderea sau dimensiunile macromoleculelor ionice sînt determinate nu numai de masa moleculară, ci şi de gradul de disociere a grupelor ionizabile. Sărurile neutre prezente în sistem modifică gradul de disociere şi, implicit, extinderea catenei polielectrolitului. Modificarea gradului de extindere în cazul polimerilor poate fi evidenţiată prin dependenţa viscozităţii de concentraţia sării neutre adăugate [18].

Dependenţa viscozităţii reduse de concentraţia polimerului pentru PEC 400 000 în apă distilată este prezentată în figura 2, remarcîndu-se comportarea tipică de polielectrolit [19]: creşterea apreciabilă a viscozităţii reduse odată cu mărirea diluţiei, datorită creşterii gradului de disociere, care are ca efect extinderea lanţului poliionic. Creşterea de viscozitate atinge o valoare maximă la concentraţii foarte

Tabelul 1

VISCOZITĂŢILE INTRINSECI ALE FLOCULANTULUI PEC 400 000 ÎN SOLUŢII DE CLORURĂ DE SODIU, SULFAT DE SODIU ŞI SULFAT DE ALUMINIU

Sarea	c_s, val.	μ, mol/l	$[\eta]$, dl/g
NaCl	$5{,}0\cdot10$	$5{,}0\cdot10^{-2}$	—
	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	—
	$2{,}5\cdot10^{-1}$	$2{,}5\cdot10^{-1}$	0,95
	$5{,}0\cdot10^{-1}$	$5{,}0\cdot10^{-1}$	0,69
	1	1	0,64
Na_2SO_4	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}50\cdot10^{-3}$	—
	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}50\cdot10^{-2}$	1,95
	$2{,}5\cdot10^{-2}$	$6{,}25\cdot10^{-2}$	1,45
	$5{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}25\cdot10^{-1}$	1,25
	$1{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}50\cdot10^{-1}$	1,18
	$2{,}5\cdot10^{-1}$	$6{,}25\cdot10^{-1}$	1,07
$Al_2(SO_4)_3$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}25\cdot10^{-3}$	—
	$7{,}5\cdot10^{-4}$	$4{,}87\cdot10^{-3}$	—
	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}50\cdot10^{-3}$	—
	$2{,}5\cdot10^{-2}$	$1{,}62\cdot10^{-1}$	—
	$5{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}25\cdot10^{-1}$	1,20

mici în polimer, cînd se realizează disocierea maximă. Sub această valoare a concentraţiei viscozitatea urmează cursul normal pentru soluţiile diluate de polimeri, adică scade cu creşterea diluţiei (partea interioară a fig. 2).

Porţiunea ascendentă a curbei viscozităţii reduse poate fi descrisă de relaţia propusă de F u o s s [20]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = \frac{A}{1 + Bc^{1/2}} \qquad (1)$$

unde η_{sp} este viscozitatea specifică; c_2 — concentraţia polimerului şi A şi B — două constante care pentru PEC 400 000 au valorile: 66,67 şi, respectiv, 14,67, obţinute din ecuaţia dreptei (fig. 3).

Adăugarea sărurilor neutre reduce gradul de disociere a grupelor funcţionale ale polielectrolitului. La concentraţii mici de săruri viscozitatea redusă

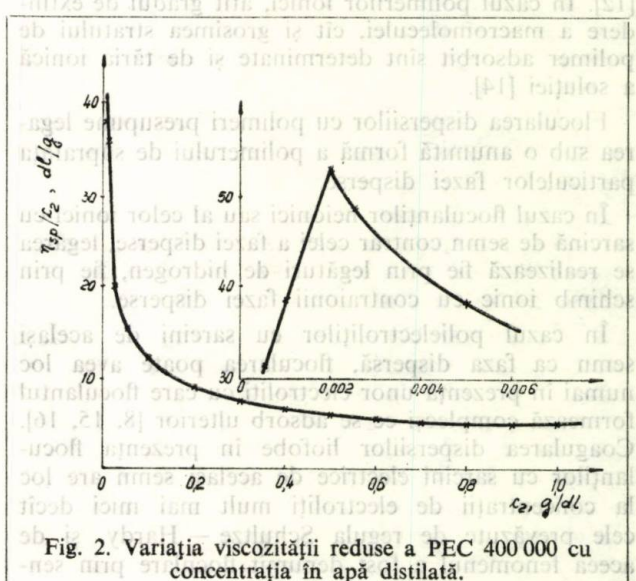


Fig. 2. Variaţia viscozităţii reduse a PEC 400 000 cu concentraţia în apă distilată.

crește încă cu mărirea diluției, cu atît mai puțin cu cît concentrația de sare este mai mare. După o anumită concentrație, caracteristică tipului de sare utilizat, viscozitatea redusă scade cu mărirea diluției și, prin extrapolare, se poate obține $[\eta]$. Datele pentru PEC 400 000 sînt prezentate în tabelul 1, concentrația sării fiind exprimată prin tăria ionică μ.

Aceste date indică faptul că eficiența floculantului polielectrolitic trebuie să fie dependentă și de tăria ionică a sistemului, atîta timp cît are loc o modificare de conformație.

2. *Dependența concentrației de floculare maximă de masa moleculară și pH*

După cum s-a remarcat în mai multe studii [12, 21, 22], capacitatea de floculare a polimerilor este dependentă de masa moleculară. Din motivele enunțate succint în introducere, pentru o masă moleculară dată, floculareа maximă se obține la o anumită concentrație, denumită de floculare maximă.

Datele de turbiditate prezentate în figura 4 relevă existența unui domeniu de floculare maximă, care este cu atît mai extins cu cît masa moleculară a polimerului este mai mică. Această comportare specifică se poate explica prin efectul mai redus de stabi-

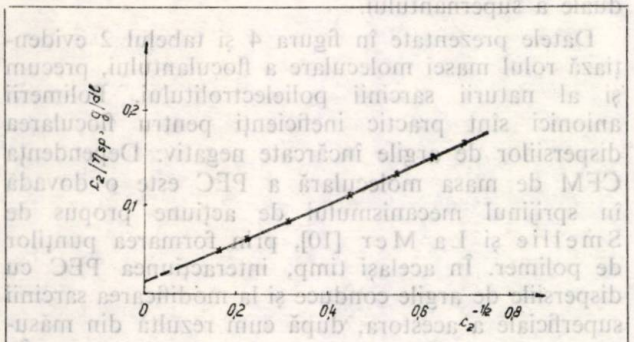


Fig. 3. Liniarizarea viscozității reduse pentru PEC 400 000 în apă distilată.

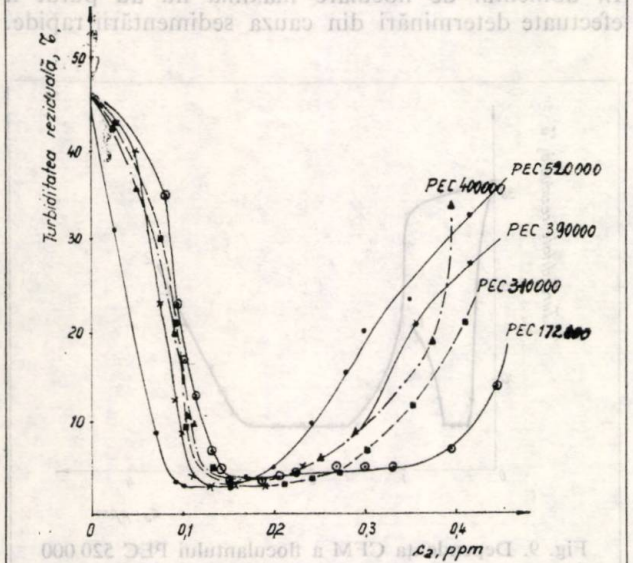


Fig. 4. Influența masei moleculare a polimerului asupra CFM pentru o suspensie cu concentrația de 85 mg/l, la pH = 6,85.

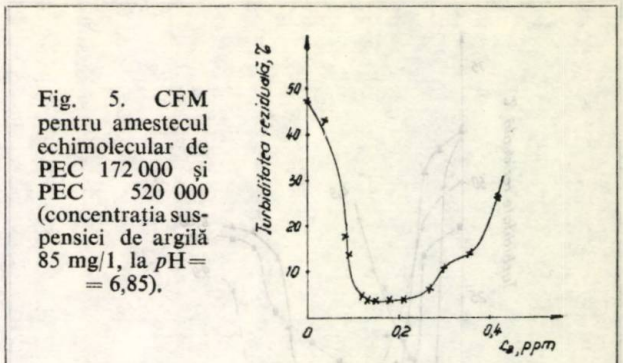


Fig. 5. CFM pentru amestecul echimolecular de PEC 172 000 și PEC 520 000 (concentrația suspensiei de argilă 85 mg/l, la pH = = 6,85).

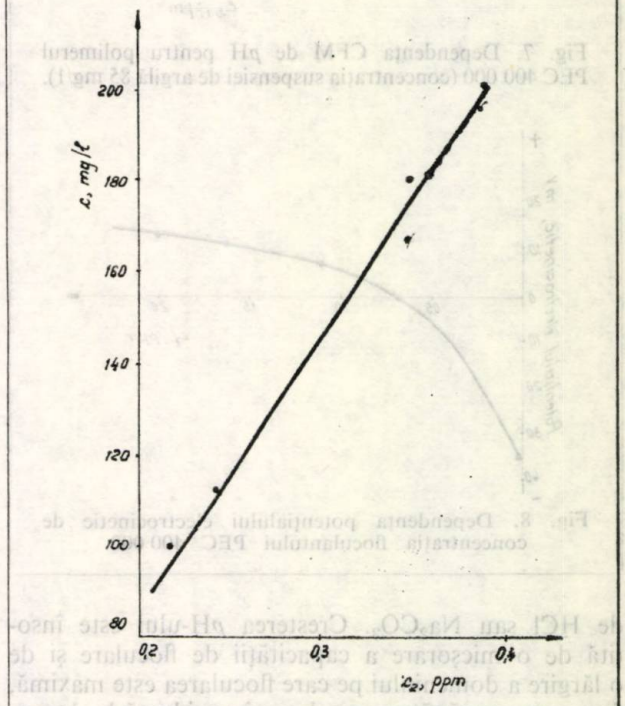


Fig. 6. Dependența CFM de concentrația fazei disperse pentru polimerul PEC 400 000, la pH = 6,85.

lizare sterică al polimerilor cu mase moleculare joase. Între polimerii de tip PEC studiați nu există diferențe sensibile în ceea ce privește limita inferioară a domeniului de floculare maximă. Toate valorile CFM sînt extrem de mici, ceea ce indică o eficiență mare a acestor floculanți pentru suspensiile de argile.

Amestecul de doi PEC prezintă o comportare intermediară între cele două valori (fig. 5).

Capacitatea de floculare a unui anumit polimer este dependentă de conținutul în fază dispersă al sistemului supus floculării. CFM crește apreciabil cu mărirea conținutului de solid (fig. 6).

Dependența liniară a CFM de conținutul de argilă sugerează că floculareа maximă se atinge la același grad de acoperire al suprafeței solide, dacă polidispersia suspensiei rămîne neschimbată.

Capacitatea de floculare este influențată și de pH-ul mediului, după cum rezultă din datele prezentate în figura 7. Modificarea pH-ului suspensiei inițiale de la valoarea 6,85 s-a realizat prin adaos

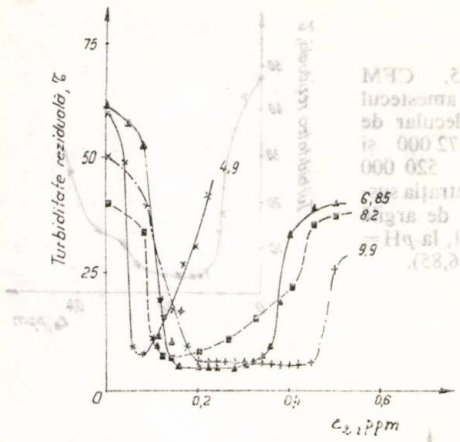


Fig. 7. Dependența CFM de *p*H pentru polimerul PEC 400 000 (concentrația suspensiei de argilă 85 mg/l).

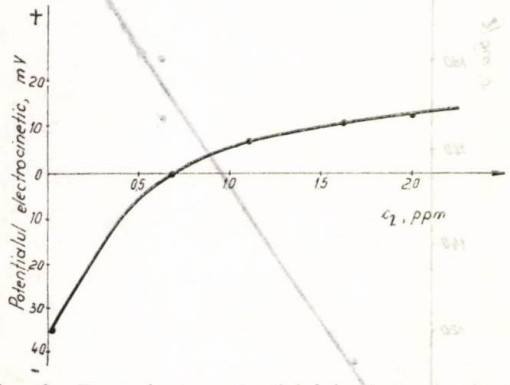


Fig. 8. Dependența potențialului electrocinetic de concentrația floculantului PEC 400 000.

de HCl sau Na_2CO_3. Creșterea *p*H-ului este însoțită de o micșorare a capacității de floculare și de o lărgire a domeniului pe care flocularea este maximă, fenomen asemănător cu cel pus în evidență la dependența CFM de masa moleculară. Este posibil ca odată cu creșterea *p*H-ului să aibă loc o micșorare a gradului de extindere al moleculelor polielectrolitului, ca urmare a înlocuirii anionilor Cl^- cu rol de contraioni cu ionii hidroxil, mai puternic bogați în polimer.

Modul de amestecare a polielectrolitului floculant cu dispersia, precum și regimul de agitare după adăugarea floculantului, joacă un rol important asupra eficienței de separare. În literatura de specialitate se recomandă mai multe căi de amestecare. F l e e r și L y k l e m a [23] recomandă adăugarea dozei de polimer floculant în jumătate din volumul dispersiei, omogenizarea sistemului și apoi adăugarea restului de dispersie. Acest mod s-a dovedit eficient pentru flocularea solului de AgCl cu alcool polivinilic, dar nu a dat rezultate în cazul floculanților PEC.

Datele prezentate în figurile 4—7 au fost obținute cu următorul mod de amestecare: adăugarea prin picurare a soluției de polimer sub agitare magnetică energică, reducerea turației motorului și agitare lentă timp de 10 min, apoi păstrarea sistemului în repaus pentru sedimentare. După 60 min se determină turbiditatea pe o probă recoltată de la partea superioară.

Tabelul 2

EFICIENȚA FLOCULĂRII CU POLIELECTROLIȚI CATIONICI

Polimerul	Conc. argilei, mg/l	CFM, p.p.m.	τ_{60} min
PEC 172 000	85	0,15—0,36	4
PEC 310 000	85	0,13—0,27	4
PEC 400 000	85	0,13—0,25	4
PEC 390 000	85	0,12—0,27	4
PEC 520 000	85	0,09—0,21	3
Vama 8*	110	0,1—10	45
Amfolit 4**	110	0,1—10	40
Calgon 2256***	90	0,35	4
Calgon 2260***	90	1,55	4
Calgon 2270***	80	1,5	4

* polimer anionic; ** polimer amfoter; *** polimer cationic, produs al firmei Calgon Corp.

O imagine de ansamblu asupra eficienței PEC comparativ cu alți floculanți este prezentată în tabelul 2, din care se remarcă CFM relativ redusă a PEC față de alți polimeri floculanți polielectrolitici, precum și scăderea apreciabilă a turbidității reziduale a supernantului.

Datele prezentate în figura 4 și tabelul 2 evidențiază rolul masei moleculare a floculantului, precum și al naturii sarcinii polielectrolitului. Polimerii anionici sînt practic ineficienți pentru flocularea dispersiilor de argile încărcate negativ. Dependența CFM de masa moleculară a PEC este o dovadă în sprijinul mecanismului de acțiune propus de S m e l l i e și L a M e r [10], prin formarea punților de polimer. În același timp, interacțiunea PEC cu dispersiile de argile conduce și la modificarea sarcinii superficiale a acestora, după cum rezultă din măsurătorile electroforetice prezentate în figura 8. În absența polielectrolitului cationic, dispersia de argilă are un potențial electrocinetic negativ de 36 mV. În domeniul de floculare maximă nu au putut fi efectuate determinări din cauza sedimentării rapide.

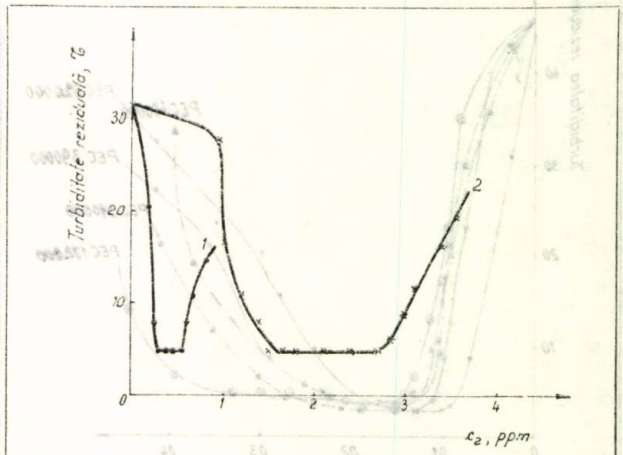


Fig. 9. Dependența CFM a floculantului PEC 520 000 de concentrația dodecilsulfatului de sodiu pentru suspensia de argilă cu concentrația de 35 mg/l:
1 — concentrația surfactantului $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; *2* — concentrația surfactantului $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Determinările electroforetice s-au efectuat în domeniul de stabilizare sterică la concentrații de PEC superioare CFM. În acest domeniu, potențialul electrocinetic negativ scade, apoi are loc inversarea semnului sarcinii, ceea ce dovedește o absorbție puternică a PEC pe dispersiile de argile.

3. *Floculareа dispersiilor de argile stabilizate cu surfactanți anionici*

Prezența moleculelor amfifile sau a altor substanțe organice determină o modificare a naturii suprafețelor dispersiilor de argile ca urmare a fenomenului de adsorbție. Capacitatea de floculare a PEC se modifică sensibil, după cum rezultă din datele din figura 9, la adăugarea dodecilsulfatului de sodiu.

Creșterea concentrației PEC la care flocularea este maximă odată cu creșterea concentrației de surfactant poate fi atribuită, pe de o parte, modificării naturii suprafeței dispersiei, care are ca urmare scăderea capacității de adsorbție, iar pe de altă parte reacției surfactantului cu polimerul cationic, care poate contribui la micșorarea solubilității acestuia și, implicit, a gradului de extindere în soluție. Scăderea gradului de extindere trebuie să fie însoțită de o micșorare drastică a capacității de floculare, fenomen ușor de constatat din figura 9, cînd CFM crește de la 0,09—0,21 la 1,5—2,7 p.p.m. pentru o concentrație de surfactant de 1.10^{-4} mol/l.

Datele prezentate în figura 9 relevă complexitatea fenomenului de floculare cu polielectroliți și necesitatea cunoașterii complete a sistemului supus flocurării, în vederea obținerii unor rezultate concludente și controlabile.

Concluzii

Clorurile de poli(metilen-N,N-dimetilpiperidiniu) sînt polielectroliți eficienți pentru flocularea suspensiilor de argile.

Eficiența cea mai mare se obține prin adăugarea soluției de polimer prin picurare, sub agitare energică, urmată de o agitare mai lentă timp de 10 min.

Concentrația de floculare maximă scade cu creșterea masei moleculare a polimerului, obținîndu-se, totodată, o îngustare a intervalului de concentrație pe care capacitatea de floculare rămîne constantă.

Concentrația de floculare maximă variază liniar cu concentrația fazei disperse pentru PEC.

Concentrația de floculare maximă crește odată cu creșterea *p*H-ului, avînd loc și o lărgire a domeniului de concentrație în care capacitatea de floculare este constantă.

Odată cu mărirea concentrației de floculant are loc o micșorare a mobilității electroforetice a suspensiei, deci se produce, concomitent cu adsorbția polimerului, și o reducere a sarcinii superficiale a fazei disperse cu inversarea semnului la concentrații mai mari de polimer.

În prezența dodecilsulfatului de sodiu are loc o creștere a concentrației de polielectrolit pentru atingerea concentrației de floculare maximă, cu atît mai mare cu cît concentrația surfactantului este mai mare.

Bibliografie

1. COHEN, J. M., ROURKE, G. A și WOODWARD, R., J. Amer. Water Works Assoc., **60**, 1968, p. 463.
2. BLACK, A. P. și CHRISTMAN, R. F., J. Amer. Water Works Assoc. **55**, 1963, p. 753.
3. MÂNDRU, I. și LECA, M., Chimia macromoleculelor și coloizilor, Ed. didactică și pedagogică, 1967, p. 331.
4. VERVEY, E. W. și OVERBEEK, T. G., The Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
5. DEREAGHIN, B. V. și LANDAU, L., Acta Physicochim. U.R.S.S, **14**, 1941, p. 633.
6. HELLER, W., Pure Appl. Chem. **12**, 1966, p. 26.
7. GREGORY, J., Trans. Faraday Soc. 65, 1969, p. 2260.
8. NEMETH, R. și MATIJEVIĆ, E., Kolloid-Z. Z. Polym. **225**, 1968, p. 155.
9. LA MER, V. K. și HEALY, T. W., Pure Appl. Chem. **13**, 1963, p. 112 și J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 2417.
10. SMELLIE, R. H. și LA MER, V. K., J. Colloid Sci., **13**, 1958, p. 589.
11. SILBERBERG, A., J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 1884.
12. WALLES, W. E., J. Colloid Interface Sci., **27**, 1968, p. 797.
13. CLAYFIELD, E. J. și LUMB, E. C., J. Colloid Interface Sci. **22**, 1966, p. 269.
14. MORAWETZ, H., Macromolecules in Solution, Interscience Publishers, New York, 1975.
15. SOMMERAUER, A., SUSSMAN, D. L. și STUMM, W., Kolloid-Z. Z. Polymere, **225**, 1968, p. 147.
16. SARKAR, N. și TEOT, A. S., J. Colloid Interface Sci. **43**, 1973, p. 370.
17. *** Brevet S.U.A. 2872321 din 1959.
18. FUOSS, R. M. Discuss. Faraday Soc. **11**, 1961, p. 125.
19. WOLFF, C., J. Phys. (Paris), Collog. C_2, 1978, p. 169.
20. FUOSS, R. M., J. Polymer Sci. **3**, 1948, p. 603; **5**, 1950, p. 121
21. LINKE, W. F. și BOOTH, R. B., Trans. Amer. Inst. Mining. Engrs. **217**, 1960 p. 364.
22. HEALY, T. W. și LA MER, V. K., J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 1835.
23. FLEER, G. J. și LYKLEMA J., J. Colloid Interface Sci., **46**, 1974, p. 1,

Intrat în redacție: 26. VI. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A POLIBUTADIENEI BREVET R.S.R. NR. 76544

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea polibutadienei prin mecanism anionic, lipsită de fenomenul de curgere la rece.

Procedeul constă în aceea că la sfîrșitul reacției de polimerizare a butadienei se adaugă o cantitate de stiren într-un raport molar cuprins între 70 și 100, față de catalizator.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— lipsa totală a proprietății de curgere la rece a polibutadienei rezultate, înlăturîndu-se astfel toate dificultățile produse de acest fenomen la depozitare, transport și manipulare;

— viscozitate redusă a soluțiilor de polimeri;

— adeziunea și autoadeziunea redusă a polimerilor obținuți.

Dosar nr. 99228 Int. Cl²: F 26/06 CO8F
Data înregistrării: 15.11.1979 2/26//CO8
Data publicării: 30.05.1981 Titular: Combinatul petrochimic — Brazi, Ploiești

SAVA PORNEALĂ

Considerații asupra instalațiilor frigorifice cu resorbție (cu absorbție repetată)

C.Z. 621.575

Se evidențiază principalele aspecte în legătură cu instalațiile frigorifice cu resorbție : elaborarea unei metodologii de calcul, influența unor parametri asupra performanțelor instalației pentru diferite condiții exterioare de funcționare. Concluzia de bază ce se desprinde din această lucrare este că instalațiile frigorifice cu resorbție prezintă avantaje nete față de cele cu absorbție simplă, pentru temperaturi nu prea scăzute, ($t_0 > -10°C$), deoarece permit utilizarea energiei termice de potențial scăzut, deci și a energiei solare, cît și o reducere a consumului de metal.

The main aspects of the refrigerating plants with resorbtion are rendered evident, such as : the setting up of a calculus methodology and the influence of some parameters on the plant performances under various external operating conditions. The refrigerating plants with resorbtion are much more advantageous than the plants with simple absorbtion for temperature $t_0 > -10°C$ because they make possible the utilization of low potential energy, including the solar energy, and a reduction of the metal consumption.

Выделяются главные аспекты холодильных ресорбционных установок: разработка расчетного метода, влияние некоторых параметров на показатели установки при различных внешних условиях работы. Основной вывод сводится к тому, что холодильные ресорбционные установки имеют явные преимущества по сравнению с установками, основанными на простой абсорбции, при не слишком низких температурах ($t_0 > -10°C$), потому что они могут работать на термической энергии низкого потенциала, в том числе на солнечной энергии и позволяют уменьшать расход мдшалла.

Industria chimică reprezintă în țara noastră cel mai mare consumator de frig, la temperaturi variind în limite foarte largi. În contextul actualei crize energetice, și în domeniul tehnicii frigului se fac eforturi pentru a se găsi cele mai convenabile soluții care să conducă la o utilizare cît mai rațională a energiei. Este indicat să se aibă în vedere nu numai aspectul cantitativ, ci trebuie considerată energia și din punct de vedere calitativ. În legătură cu aceasta, se subliniază faptul că în prezent se impun tot mai mult instalațiile frigorifice prin absorbție, care folosesc pentru funcționarea lor aburul și gazele calde, deci energie termică, spre deosebire de instalațiile frigorifice cu compresie mecanică de vapori, care utilizează energia electrică.

Ing. SAVA PORNEALĂ, Universitatea din Galați. Facultatea de mecanică.

În literatură au fost prezentate o serie de aspecte legate de calculul termic, limitele de funcționalitate și analize comparative pentru diferite tipuri de instalații frigorifice prin absorbție etc. [7, 8, 10–12].

La Catedra de mașini termice și frigotehnie de la Universitatea din Galați au fost efectuate cercetări teoretice și experimentale asupra proceselor de absorbție, fierbere și rectificare, ceea ce va permite proiectarea optimă a aparatelor respective, deci cu un consum minim de metal.

În cazul instalațiilor frigorifice ce funcționează pe baza enegiei termice se fac eforturi în vederea utilizării surselor termice de potențial scăzut. Cercetările ce se efectuează în această direcție urmăresc:

— găsirea unor cupluri (soluții) convenabile care să poată funcționa pe baza acestor surse de potențial scăzut;

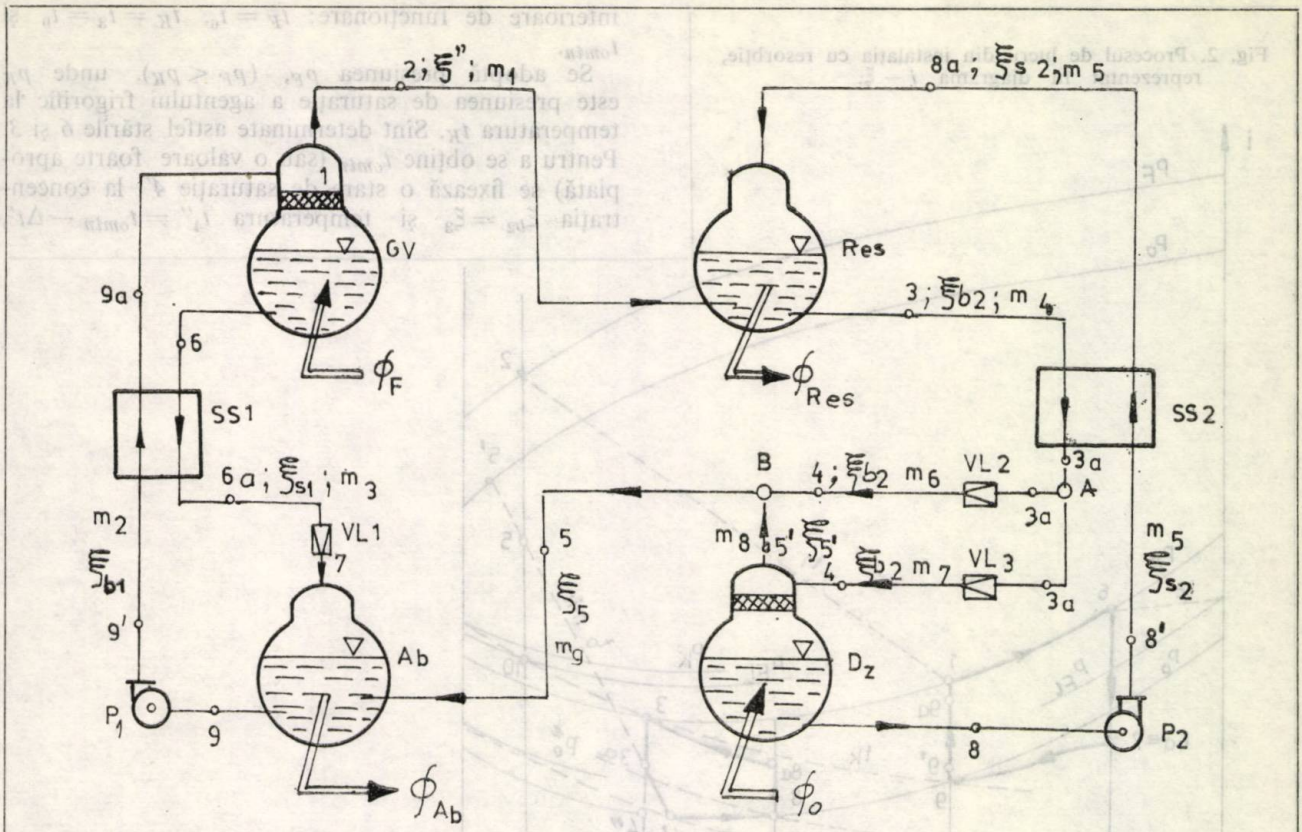


Fig. 1. Schema de principiu a instalației frigorifice cu resorbție:
GV — generator de vapori; Res — resorbitor; Ab — absorbitor; Dz — degazor; SS1, SS2 — aparate schimbătoare de căldură; P1, P2 — pompe; VL1, VL2, VL3 — ventile de laminare.

— utilizarea și a altor tipuri de instalații, și anume a celor cu resorbție.

În literatură se prezintă în general, foarte sumar instalațiile frigorifice cu resorbție și se poate aprecia că acum este mai indicat ca oricînd să se acorde o atenție sporită acestor tipuri de instalații. Ca urmare, acest studiu urmărește să prezinte unele scheme de instalații frigorifice cu resorbție, să stabilească o metodologie de calcul termic, să facă o analiză comparativă cu instalațiile frigorifice prin absorbție și să pună în evidență unele condiții optime de funcționare.

1. Scheme de instalații cu resorbție și analiza lor în vederea efectuării calculului termic

Schema de principiu obișnuită pentru o asemenea instalație se prezintă în figura 1, iar procesul de lucru este redat în diagrama i — ξ (entalpie-concentrație) în figura 2.

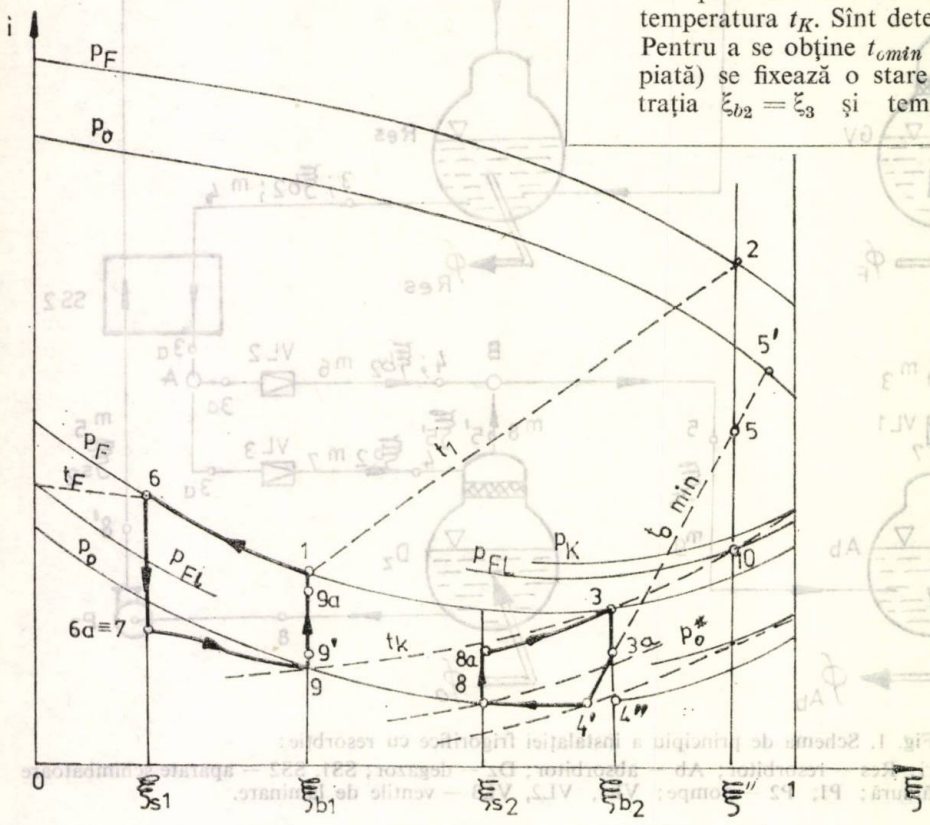
Se observă că instalația frigorifică cu resorbție se deosebește de una cu absorbție simplă prin faptul că vaporii produși în generatorul de vapori *GV* (avînd concentrația ξ'') nu se mai condensează, ci sînt absorbiți în aparatul numit resorbitor. Procesul de absorbție din acest aparat se desfășoară la presiunea ridicată p_F din aparatul *GV*. Resorbitorul ca orice absorbitor este răcit cu apă de răcire, prin care se preia puterea termică $\varnothing_{Res}$. Soluția bogată cu concentrația ξ_{b2}, formată în resorbitor, se subrăcește în aparatul de schimb de căldură *SS2* și apoi în nodul *A* se împarte în două circuite: o parte m_7 se laminează pînă la presiunea p_0 și se introduce în degazorul *Dz*, iar o altă parte m_6 se amestecă după laminare cu vaporii cu starea *5'*, astfel încît amestecul format cu starea *5* să aibă concentrația ξ_5, ca și vaporii produși în aparatul *GV*. Aceasta este condiția esențială pentru o funcționare neîntreruptă a instalației.

În degazor, soluția primește căldura $\varnothing_0$ de la mediul răcit și în urma fierberii se obține debitul m_8 de vapori cu starea *5'* și concentrația ξ'_5 ($\xi'_5 > \xi'' = \xi_2$). Vaporii cu starea *5* sînt absorbiți în absorbitorul *Ab* de către soluția săracă cu concentrația ξ_{s1}, iar soluția bogată rezultată, cu concentrația ξ_{b1}, este circulată cu pompa *P1* și introdusă în generatorul de vapori. Soluția săracă cu concentrația ξ_{s2}, rezultată în degazor, este circulată cu pompa *P2* în resorbitor.

Vaporizatorul instalației cu resorbție este de fapt un degazor (fierbător) în care preluarea căldurii de la mediul răcit se face la temperatură variabilă.

Se consideră că este oportun să se facă unele precizări privind procesul de lucru, prezentat în diagrama $i - \xi$ din figura 2. Se cunoaște puterea frigorifică $\varnothing_0$ a instalației, cît și condițiile exterioare de funcționare, și anume: temperatura t_g a agentului de încălzire, temperatura t_w a agentului de răcire și temperatura t_r a mediului răcit. Rezultă condițiile

Fig. 2. Procesul de lucru din instalația cu resorbție, reprezentat în diagrama $i - \xi$.



interioare de funcționare: $t_F = t_6$, $t_K = t_3 = t_9$ și t_{omin}.

Se adoptă presiunea p_F, $(p_F < p_K)$, unde p_K este presiunea de saturație a agentului frigorific la temperatura t_K. Sînt determinate astfel stările *6* și *3*. Pentru a se obține t_{omin} (sau o valoare foarte apropiată) se fixează o stare de saturație *4''* la concentrația $\xi_{b2} = \xi_3$ și temperatura $t_4'' = t_{omin} - \Delta t'$,

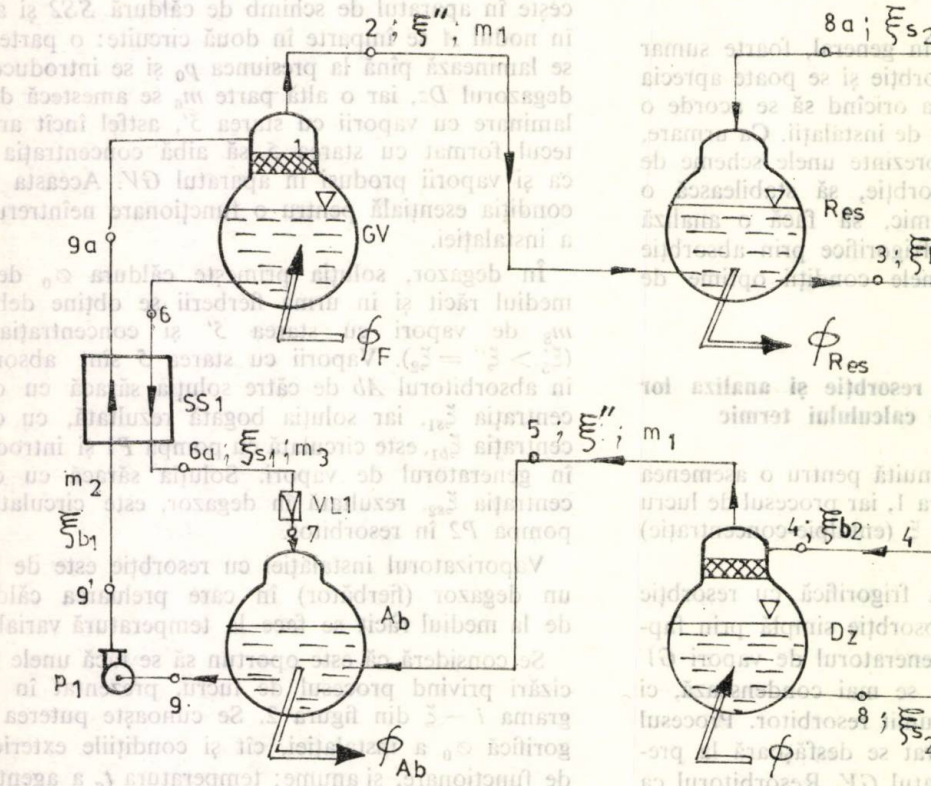


Fig. 3. Schema simplificată pentru calculul termic al instalației frigorifice cu resorbție.

unde s-a constatat că este indicat să se admită $\Delta t' = 2°C$. Rezultă presiunea p_0 (corespunzătoare stării $4''$) și adoptînd t_{omax} devin determinate stările *8*, *9*, *1*.

Neglijîndu-se creșterea entalpiei în pompe, se poate face analiza acestei instalații în conformitate cu [9], stabilindu-se mărimile caracteristice:

– numărul de componenți $k = 2$ (apa și amoniacul);

– numărul de noduri distincte, $n = n' = 6$: *GV*, *Ab*, *Res*, *Dz*, *A* și *B*.

– numărul nodurilor de ordinul 1, $1_1 = 1$; nodul *A*;

– numărul nodurilor de ordinul 2, $l_2 = 5$. *GV*, *Ab*, *Res*, *Dz* și *B*;

– numărul nodurilor pentru care se utilizează ecuația de bilanț energetic, $n_e = 5$: *GV*, *Ab*, *Res*, *Dz* și *B*.

— numărul aparatelor de schimb de căldură prin suprafață, $s = 2$: *SS1* și *SS2*.

Numărul ecuațiilor distincte de bilanț de materiale și de bilanț energetic se calculează cu relația [9]:

$$n_t = l_1 + 2l_2 - k + n_e + s = 1 + 2 \cdot 5 - 2 + 5 + 2 = 16$$

Dacă se impun, de exemplu, stările *3a*, ($t_{3a} > t_8$) și *9a*, ($t_{9a} < t_1$), din cele 16 ecuații se pot calcula valorile pentru cele 16 mărimi necunoscute: m_1, $m_2, \ldots m_9$, ξ_5, i_{6a}, i_{8a}, i_5, $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$ și $\varnothing_{Res}$.

În urma calculelor va rezulta: $m_1 = m_9$ și $\xi_5 = \xi'' = \xi_2$.

Se va avea în vedere să fie asigurate condițiile: $t_{8a} < t_3$ și $t_{6a} > t_9$.

În vederea efectuării calculului termic al instalației prezentate în figura 1 se poate utiliza o schemă mai simplă, cum se indică în figura 3, al cărui proces de lucru se poate urmări în figura 2.

Mărimile caracteristice pentru instalația din figura 3 sînt [9]:

$k = 2$; apa și amoniacul;

$n = n_e = 4$; *GV*, *Ab*, *Res*, *Dz*;

$n' = l_2 = 2$; *GV* sau *Ab*, *Res* sau *Dz* (noduri distincte);

$s = 2$; *SS1* și *SS2*;

$l_1 = 0$

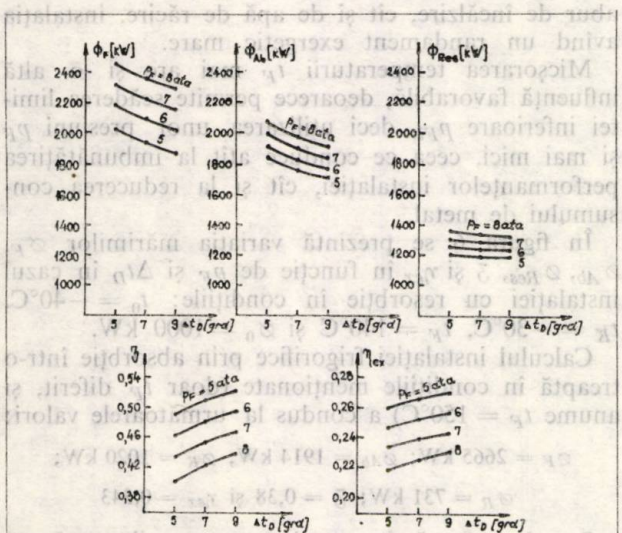


Fig. 4. Variația mărimilor $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$, $\varnothing_{Res}$, ζ și η_{ex} în funcție de p_F și Δt_D pentru instalația frigorifică cu resorbție în condițiile: $t_0 = -10°C$; $t_K = 30°C$; $t_F = 120°C$ și $\varnothing_0 = 1000$ kW.

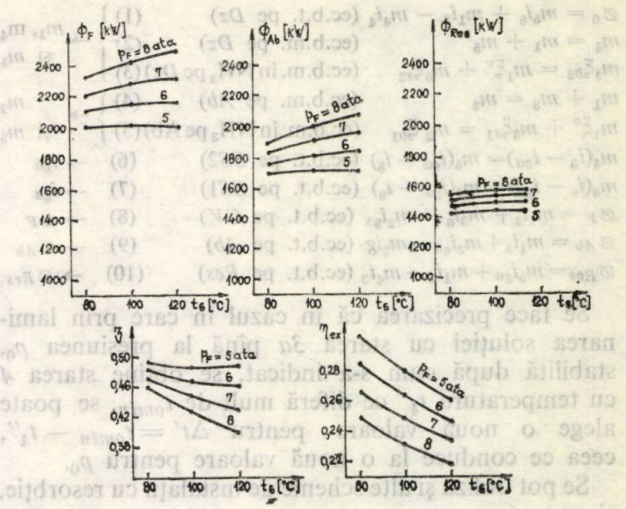


Fig. 5. Variația mărimilor $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$, $\varnothing_{Res}$, ζ și η_{ex} în funcție de p_F și $t_F = t_6$ pentru instalația frigorifică cu resorbție în condițiile: $t_0 = -10°C$, $t_K = 30°C$, $\Delta t_D = 5$ grd. și $\varnothing_0 = 1000$ kW.

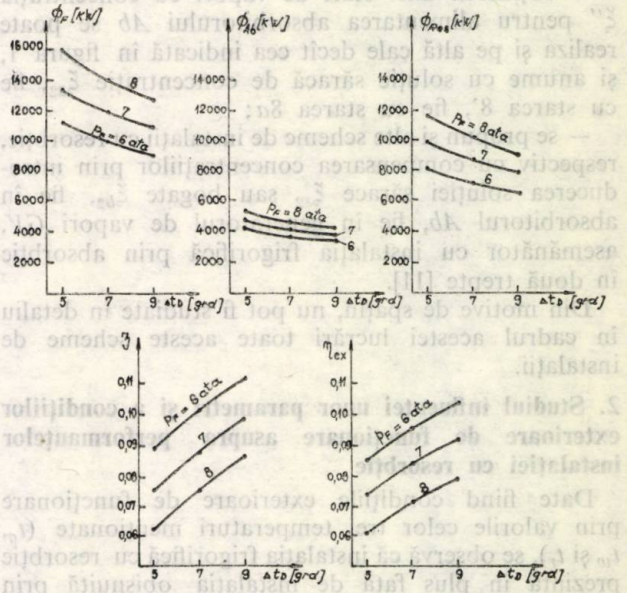


Fig. 6. Variația mărimilor $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$, $\varnothing_{Res}$, ζ și η_{ex} în funcție de p_F și Δt_D pentru instalația frigorifică cu resorbție în condițiile: $t_0 = -40°C$, $t_K = 30°C$, $t_6 = 140°C$ și $\varnothing_0 = 1000$ kW.

În acest caz, cînd apar numai grupe de noduri identice, numărul ecuațiilor distincte de bilanț de materiale și de bilanț energetic se calculează cu relația [9]:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + n_e + s = 2 \cdot 2 + 4 + 2 = 10$$

Cu observațiile și notațiile menționate rezultă că se pot determina valorile pentru 10 mărimi necunoscute: m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, i_{6a}, i_{8a}, $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$ și $\varnothing_{Res}$.

Se precizează faptul că starea *5* se află la intersecția izotermei *3a*—*5'* cu verticala $\xi = \xi''$.

Schema de calcul este:

$$\varnothing_0 = m_5 i_8 + m_1 i_5 - m_4 i_4 \text{ (ec.b.t. pe } Dz) \quad (1)$$
$$m_4 = m_1 + m_5 \text{ (ec.b.m. pe } Dz) \quad (2)$$
$$m_4 \xi_{b2} = m_1 \xi'' + m_5 \xi_{s2} \text{ (ec.b.m. în } NH_3 \text{ pe } Dz) \quad (3)$$
$$\rightarrow m_1, m_4 \text{ și } m_5$$
$$m_1 + m_3 = m_2 \text{ (ec.b.m. pe } Ab) \quad (4)$$
$$m_1 \xi'' + m_3 \xi_{s1} = m_2 \xi_{b1} \text{ (ec.b.m. în } NH_3 \text{ pe Ab)} \quad (5)$$
$$\rightarrow m_2 \text{ și } m_3$$
$$m_4(i_3 - i_{3a}) = m_5(i_{8a} - i_8) \text{ (ec.b.t. pe } SS2) \quad (6) \rightarrow i_{8a}$$
$$m_3(i_6 - i_{6a}) = m_2(i_{9a} - i_9) \text{ (ec.b.t. pe } SS1) \quad (7) \rightarrow i_{6a}$$
$$\varnothing_F = m_1 i_2 + m_3 i_6 - m_2 i_{9a} \text{ (ec.b.t. pe } GV) \quad (8) \rightarrow \varnothing_F$$
$$\varnothing_{Ab} = m_1 i_5 + m_3 i_{6a} - m_2 ig \text{ (ec.b.t. pe } Ab) \quad (9) \rightarrow \varnothing_{Ab}$$
$$\varnothing_{Res} = m_5 i_{8a} + m_1 i_2 - m_4 i_3 \text{ (ec.b.t. pe } Res) \quad (10) \rightarrow \varnothing_{Res}$$

Se face precizarea că în cazul în care prin laminarea soluției cu starea *3a* pînă la presiunea p_0, stabilită după cum s-a indicat, se obține starea *4* cu temperatura t_4 ce diferă mult de t_{omin}, se poate alege o nouă valoare pentru $\Delta t' = t_{omin} - t_4''$, ceea ce conduce la o nouă valoare pentru p_0.

Se pot utiliza și alte scheme de instalații cu resorbție, și anume:

— subrăcirea soluției bogate m_4 cu concentrația ξ_{b2} se poate continua după aparatul *SS2* și într-un subrăcitor, cu ajutorul vaporilor reci produși în degazor [3];

— obținerea unei stări de vapori cu concentrația ξ'' pentru alimentarea absorbitorului *Ab* se poate realiza și pe altă cale decît cea indicată în figura 1, și anume cu soluție săracă de concentrație ξ_{s2}, fie cu starea 8', fie cu starea $8a$;

— se propun și alte scheme de instalații cu resorbție, respectiv cu compensarea concentrațiilor prin introducerea soluției sărace ξ_{s2} sau bogate ξ_{b2}, fie în absorbitorul *Ab*, fie în generatorul de vapori *GV*, asemănător cu instalația frigorifică prin absorbție în două trepte [11].

Din motive de spațiu, nu pot fi studiate în detaliu în cadrul acestei lucrări toate aceste scheme de instalații.

2. Studiul influenței unor parametri și a condițiilor exterioare de funcționare asupra performanțelor instalației cu resorbție

Date fiind condițiile exterioare de funcționare prin valorile celor trei temperaturi menționate (t_g, t_w și t_r), se observă că instalația frigorifică cu resorbție prezintă în plus față de instalația obișnuită prin absorbție două grade de libertate, respectiv doi parametri ce pot lua valori în anumite limite, și anume:

— presiunea p_F care poate lua valori în intervalul p_{F_l} (valoarea minimă) ... p_F (valoarea maximă) (fig. 2). Presiunea P_{F_l} este determinată de temperatura t_F și $\xi = 0$, iar presiunea p_{FL} pentru instalația din figura 1 este determinată de starea de saturație 10 pentru care este cunoscută concentrația $\xi_{10} = \xi''$ și temperatura t_K;

— zona de degazare $\Delta\xi_2 = \xi_{b2} - \xi_{s2}$, care este determinată de limitele de variație a temperaturii în degazor $\Delta t_D = t_{omax} - t_{omin}$.

Presiunea p_0 nu poate fi considerată ca parametru deoarece este determinată de presiunea p_F.

Într-un studiu complet, desigur că interesează și influența condițiilor exterioare asupra performanțelor instalației cu resorbție, așa cum se arată în continuare.

În figura 4 se prezintă o parte din rezultatele unui studiu teoretic efectuat pentru instalația din figura 1 în condițiile: $t_6 = 120°C$, $t_K = 30°C$, $t_0 = -10°C$, $\varnothing_0 = 1000$ kW, p_F și $\Delta t_D = t_{omax} - t_{omin}$, variabile.

Puterile termice $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$ și $\varnothing_{Res}$ au fost calculate cu relațiile (8), (9) și 10), iar coeficientul frigorific ζ și randamentul exergetic η_{ex} au fost calculate cu relațiile:

$$\zeta = \frac{\varnothing_0}{\varnothing_F} \quad (11)$$

$$\eta_{ex} = \frac{\varnothing_0 \dfrac{T_a - T_{0m}}{T_{0m}}}{\varnothing_F \dfrac{T_{Fm} - T_a}{T_{Fm}}} \quad (12)$$

unde:

$$T_a = 293K$$
$$T_{om} = 273 + 0{,}5\ (t_{omin} + t_{omax}) \quad (13)$$
$$T_{Fm} = 273 + 0{,}5\ (t_1 + t_6) \quad (14)$$

Se observă că mărimile $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$ și $\varnothing_{Res}$ cresc odată cu creșterea presiunii p_F și cu scăderea mărimii Δt_D, iar mărimile ζ și η_{ex} au o variație inversă.

Calculele efectuate pentru o instalație frigorifică prin absorbție într-o treaptă în aceleași condiții de funcționare: $t_0 = -10°C$, $t_6 = t_F = 120°C$, $t_K = 30°C$ și $\varnothing_0 = 1000$ kW, au condus la următoarele rezultate $p_F = p_K = 12$ ata; $p_0 = 3$ ata; $\varnothing_F = 1920$ kW, $\varnothing_{Ab} = 1678$ kW, $\varnothing_K = 1004$ kW (puterea termică a condensatorului), $\varnothing_R = 238$ kW (puterea termică a rectificatorului), $\zeta = 0{,}52$ și $\eta_{ex} = 0{,}242$.

Se observă că în aceste condiții de funcționare se obțin aproximativ aceleași consumuri de abur și de apă de răcire pentru cele două instalații.

În figura 5 se prezintă variația acelorași mărimi pentru $t_K = 30°C$, $t_0 = -10°C$, $\Delta t_D = 5$ grd., $\varnothing_0 = 1000$ kW, cînd variază p_F și t_F.

Se observă că utilizarea unui abur cu parametri scăzuți conduce la micșorarea consumului atît de abur de încălzire, cît și de apă de răcire, instalația avînd un randament exergetic mare.

Micșorarea temperaturii t_F mai are și o altă influență favorabilă, deoarece permite scăderea limitei inferioare p_{Fl}, deci utilizarea unor presiuni p_F și mai mici, ceea ce conduce atît la îmbunătățirea performanțelor instalației, cît și la reducerea consumului de metal.

În figura 6 se prezintă variația mărimilor $\varnothing_F$, $\varnothing_{Ab}$, $\varnothing_{Res}$, ζ și η_{ex} în funcție de p_F și Δt_D în cazul instalației cu resorbție în condițiile: $t_0 = -40°C$, $t_K = -30°C$, $t_F = 140°C$ și $\varnothing_0 = 1000$ kW.

Calculul instalației frigorifice prin absorbție într-o treaptă în condițiile menționate (doar t_F diferit, și anume $t_F = 150°C$) a condus la următoarele valori:

$$\varnothing_F = 2665 \text{ kW}; \ \varnothing_{Ab} = 1914 \text{ kW}; \ \varnothing_K = 1020 \text{ kW};$$
$$\varnothing_R = 731 \text{ kW}; \ \zeta = 0{,}38 \text{ și } \eta_{ex} = 0{,}343$$

Se observă că în cazul temperaturilor scăzute este mult mai indicată instalația frigorifică prin absorbție, deoarece consumurile de abur de încălzire și de apă de răcire sînt mai mici în comparație cu instalația cu resorbție.

3. Concluzii

a. Instalaţia frigorifică cu resorbţie prezintă avantajul că presiunea p_F din ramura de înaltă presiune nu mai este determinată direct de temperatura de condensare t_K, respectiv de temperatura t_w a mediului de răcire. Este posibil să se considere mărimea p_F, $(p_F < p)$ ca un parametru şi să se studieze posibilitatea unei optimizări a instalaţiei.

b. Deoarece aparatele din ramura de înaltă presiune ale instalaţiei frigorifice cu resorbţie lucrează la o presiune p_F mai mică decît presiunea p_K corespunzătoare instalaţiei frigorifice prin absorbţie, rezultă un avantaj în ceea ce priveşte consumul mai redus de metal.

c. Presiunea p_0 este determinată de mărimile p_F şi t_K şi are valori mai mici decît presiunea de saturaţie a amoniacului p_0^* corespunzătoare temperaturii t_{omin} (fig. 2), ceea ce conduce la micşorarea consumului de metal pentru aparatele din ramura de joasă presiune a instalaţiei.

d. Presiunile mai mici din instalaţia cu resorbţie, faţă de instalaţia frigorifică prin absorbţie, conduc la simplificarea etanşării şi a construcţiei pompelor, cît şi a consumului de energie pentru antrenarea lor.

e. Generatorul de vapori în cazul instalaţiei cu resorbţie nu mai este prevăzut cu coloană de rectificare (concentrare) şi condensator pentru reflux, încît rezultă, de asemenea, o economie de metal.

f. Un avantaj esenţial al instalaţiei cu resorbţie este că permite utilizarea energiei termice de potenţial scăzut, fiind astfel posibilă şi utilizarea energiei solare [4, 5, 7].

g. Instalaţiile frigorifice cu resorbţie sînt mult mai indicate decît cele cu absorbţie, în cazul temperaturilor nu prea scăzute.

h. Ca dezavantaje ale instalaţiilor cu resorbţie se pot reţine următoarele:

— Temperatura de fierbere în degazor nu este constantă, ceea ce limitează sfera de utilizare a lor, doar pentru procese de răcire şi mai puţin pentru cele de menţinere constantă a temperaturii într-un spaţiu.

— Se impune o mai bună automatizare şi o exploatare raţională a instalaţiei pentru a menţine egalitatea concentraţiilor ξ'' şi ξ_5 (fig. 1), deoarece în caz contrar instalaţia se dezechilibrează şi nu mai poate funcţiona.

Prin această lucrate s-a urmărit să se evidenţieze principalele aspecte în legătură cu instalaţiile frigorifice cu resorbţie, care în contextul actualei crize energetice se impun tot mai mult, deoarece permit utilizarea energiei termice de potenţial scăzut şi reducerea consumului de metal.

Desigur, problema instalaţiilor cu resorbţie rămîne deschisă, deoarece trebuie efectuate unele cercetări teoretice şi experimentale privind atît procesul din degazor şi construcţia acestui aparat, cît şi studiul şi al altor scheme de instalaţii şi găsirea condiţiilor optime de funcţionare, studiul posibilităţilor de automatizare etc.

Bibliografie

1. STAMATESCU, C. Tehnica frigului, I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.
2. STAMATESCU, C. ş.a., Tehnica frigului, II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1979.
3. NIEBERGALL, W., Händbuch der Kältetechnik, 7, Sorptions- Kältemaschinen. Berlin, Springer-Verlag, 1959.
4. DĂNESCU, AL. ş.a., Utilizarea energiei solare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1980.
5. CHIRIAC, FL., Instalaţii frigorifice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
6. GALPERIN, R. G. ş.a. Holodilnaia tehnika, nr. 5, 1967, p. 14.
7. PORNEALĂ, S., Procese în instalaţii frigorifice (ejecţie-absorbţie). Universitatea din Galaţi, 1981.
8. PORNEALĂ, S. ş.a., Rev. Ind. alim., nr. 5, 1974, p. 245.
9. PORNEALĂ, S., Rev. Chim., 27, nr. 3, 1976, p. 233.
10. PORNEALĂ, S., Rev. Chim., 27, nr. 5, 1976, p. 426.
11. PORNEALĂ, S., Rev. Chim., 28, nr. 2, 1977, p. 160.
12. PORNEALĂ, S., Rev. Chim., 31, nr. 6, 1980, p. 591.
13. KOŞKIN, N. N., Teploviie i construcţionie rasceti holodilnih maşini Leningrad, 1976.

Intrat în redacţie : 26. X. 1981

brevete

ULEI ADITIVAT PENTRU TRANSFORMATOARE

Brevet R.S.R. Nr. 75637

Invenţia se referă la un ulei aditivat pentru transformatoare, cu caracteristici superioare, utilizat în transformatoarele moderne, de mare putere.

Uleiul aditivat obţinut conform invenţiei, este constituit din 89,5—98,5% greutate ulei pentru transformatoare, 1—10% greutate fracţiuni distilate de ulei de transformatoare din ţiţei şi 0,05—0,5% greutate fenil-β-naftilamină.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţin produse de calitate superioară, care asigură funcţionarea transformatoarelor moderne de mare putere, pe durate îndelungate;

— prin prelungirea duratei de utilizare a uleiului activat în transformatoare, se reduc cheltuielile de întreţinere şi înlocuire a uleiurilor.

Dosar nr. 94609
Data înregistrării: 08.07.1978
Data publicării: 30.01.1981
Int. Cl[3]: C11B5/00

Titular: Institutul de cercetări inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti

COMPOZIŢIE DE UDARE

Brevet R.S.R. Nr. 74119

Invenţia se referă la o compoziţie de udare, obţinută din amestecuri cu proprietăţi sinergetice.

Compoziţia de udare conform invenţiei este constituită dintr-un amestec sinergetic, rezultat din asocierea di-2-etil-hexil-sulfocianatului de sodiu şi mono-2-etil-hexil-sulfocianatului de sodiu în raporturi molare de 1:1 la 1:4, amestecul obţinîndu-se fie prin sulfonarea esterului mono- sau di-2-etil-hexil maleic, în prezenţa unuia dintre constituenţi, fie prin obţinerea lor separată şi amestecarea mecanică.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— reacţia are loc în timp mult mai scurt (în cazul realizării amestecurilor prin sulfonarea esterului di-2-etil-hexil maleic, în prezenţa mono-2-etil-hexil sulfosuccinatului de sodiu);

— reacţia de sulfonare a monoesterului maleic are loc fără încălzire, fiind exotermă;

— produsele obţinute au putere de spumare mult mai mică, proprietate necesară în tehnologiile de udare cu viteze mari de prelucrare.

Dosar nr. 93153
Data înregistrării: 09.02.1978
Data prelucrării: 17.07.1981
Int. Cl[2]: C11D1/86

Titular: Intreprinderea de detergenţi — Timişoara

ECATERINA NICHIFORESCU, VIORICA CUCU

Mic compendiu

al substanţelor naturale din plantele medicinale din R.S.R. studiate în vederea utilizării lor în industria de medicamente

C.Z. 615.34

Lucrarea prezintă succint cercetările româneşti din secolul XX care au condus la obţinerea de totaluri de principii active de substanţe pure şi de substanţe de semisinteză finalizate prin lucrări ştiinţifice comunicate sau publicate, brevete sau prin procese tehnologice.

Primele cercetări în domeniul substanţelor naturale se refereau, mai ales, la cunoaşterea compoziţiei chimice a unor plante medicinale, la stabilirea condiţiilor de pregătire primară şi de control al drogurilor de natură vegetală, şi mai puţin la izolarea de substanţe pure sau la prepararea unor derivaţi de semisinteză. Substanţele izolate înainte de anul 1948 sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabelul 1

TOTAL DE PRINCIPII ACTIVE ŞI SUBSTANŢE PURE IZOLATE DIN SPECII VEGETALE INDIGENE ÎNAINTE DE ANUL 1948.

Denumirea produsului	Denumirea plantei	Autorul şi anul publicaţiei
Siringină	*Syringa vulgaris*	Vintilescu I. (1906)
	Ligustrum sp.	
	Jasminum sp.	
Jasmiflorină	*Jasminum nudiflorum*	Vintilescu I. (1906)
Total de alcaloizi	*Papaver somniferum* (opiu)	Kopp E. (1929) Goina T. (1929)
Berberină	*Berberis vulgaris*	Herman Gh. (1932)
Periplocozidă	*Periploca graeca*	Solacolu E. (1934)
Piril-metilcetonă	*Valeriana officinalis*	Cionga E. (1936)
Un acid -ester valerianic	*Valeriana officinalis*	Cionga E. (1936)
Provitamina A	*Daucus carota*	Deleanu N. (9137)
Morfină	*Papaver somniferum*	Sotirescu E. (1940)

Majoritatea acestor substanţe au fost izolate ca urmare a unor cercetări întreprinse în centrele universitare în cadrul lucrărilor de doctorat.

După anul 1948, paralel cu dezvoltarea cercetării în centrele de învăţămînt, s-a dezvoltat şi cercetarea în institutele de profil, ca: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice şi Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice. În aceste institute studiul izolării substanţelor naturale din plante medicinale şi al preparării de produse medicamentoase prin semisinteză a avut un pronunţat caracter aplicativ, avînd ca scop principal stabilirea de tehnologii pentru industria farmaceutică, urmărindu-se evitarea importului de tehnologii şi de substanţe farmacologic active. Aceste cercetări se pot clasifica în:

— cercetări care au vizat obţinerea de substanţe naturale sau de semisinteză finalizate şi făcute cunoscute prin publicaţii sau comunicări la diverse manifestări ştiinţifice; în această categorie sînt cuprinse cercetările cu caracter fundamental;

— cercetări care au urmărit elaborarea de tehnologii pentru obţinerea de produse naturale sau semisinteză, majoritatea tehnologiilor avînd elemente originale brevetate;

Farm. ECATERINA NICHIFORESCU, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti.

Dr. farm. VIORICA CUCU, Facultatea de farmacie — Cluj-Napoca.

Din prima categorie de cercetări s-au obţinut circa 100 substanţe prin prelucrarea a peste 45 de specii vegetale din cele mai diverse familii (tabelul 2).

Tabelul 2

SUBSTANŢE IZOLATE DIN DIFERITE SPECII VEGETALE PENTRU CARE NU S-AU ELABORAT TEHNOLOGII DE PREPARARE INDUSTRIALĂ

Denumirea substanţei	Denumirea plantei	Autorul şi anul publicaţiei
ACIZI FENOLICI		
Acid 1,5-decafeilchinic	*Cynara scolymus*	Nichiforescu E. (1968a)
Acid 1,3-dicafeilchinic	*Cynara scolymnus*	Nichiforescu E. (1968a)
FLAVONOIDE		
Sanguisorguidină	*Sorghum saccharatum*	Herman Gh. (1956
Rubisorguidină	*Sorghum saccharatum*	Herman Gh. (1956)
Izoramnetol	*Hippophae rhamnoides*	Grigorescu Em.(1964)
Patuletină	*Tagetes patula*	Tarpo E. (1968 a)
Patuletrină	*Tagetes patula*	Tarpo E. (1968 a)
Guercetagetină	*Tagetes patula*	Tarpo E. (1968 a)
Guercetagetrină	*Tagetes patula*	Tarpo E. (1968)
Guercetol	*Sophora prodanii*	Păslăraşu (N. (1969)
	Fagopyrum baldschoanicum	Matei I. (1972 a)
Camferol	*Origanum vulgare*	Matei I. (1972 a)
CUMARINE		
Izopimpinelină	*Ammi majus*	Tarpo E. (1966)
Xantotoxină	*Ammi majus*	Tarpo E. (1967)
	Levisticum officinale	Csedo C. (1977)
Bergapten	*Ammi majus*	Tarpo E. (1968 b)
	Levisticum officinalis	Csedo C. (1977)
Amajină	*Ammi majus*	Tarpo E. (1968 p)
o-Cumarină	*Sophora prodanii*	Păslăraşu N. (1973)
Aurapten	*Haplophyllum ciliatum*	Csedo C. (976)
Psoralen	*Devisticum officinalis*	Csedo C. (1977)
ANTRACHINONE		
Alizarină	*Rubia tinctorum*	Formanek I. (1972)
1- sau 8-monoglucozida emodinei	*Rhamnus frangula*	Roşca M. (1975 a)
SAPOGENINE STEROIDICE		
Diosgenină	*Tribulus terrestris*	Gheorghiu A. (1968)
Gitogenină	*Tribulus terrestris*	Gheorghiu A. (1968)
Clorogenină	*Tribulus terrestris*	Gheorghiu A. (1968)
DERIVAŢI TRITERPENICI		
o-Saponină triterpenică	*Sophora prodanii*	Păslăraşu N. (1969)
Două saponine β-amirinice	*Koelreuteria paniculata*	Ciulei I. (1971)
Cicloartenol	*Euphorbia salicifolia*	Samborschi E. (1972)
	Vitis vinifera	Iftode Gh. (1973)
Acid ursolic	*Viburnum lantana*	Cucu V. (1977)
Acid primulic	*Primula officinalis*	Grecu L. (1975)
Acid elatioric	*Primula officinalis*	Grecu L. (1975)
Hederasaponina C	*Hedera helix*	Cioacă C. (1978)

Denumirea substanței	Denumirea plantei	Autorul și anul publicației
ALCALOIZI ȘI ALTE SUBSTANȚE CU AZOT ÎN MOLECULĂ		
Cotarnină	Opiu	Gheorghiu A. (1956
Herberină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1957)
		Pitea M. (1970)
	Chelidonium majus	Gheorghiu A. (1971)
		Ionescu A. (1979)
Berbamină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1957)
		Pitea M. (1970)
Oxiacantină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1957)
		Pitea M. (1970)
Sinaină	*Veratrum album*	Cionga E. (1958 a)
Verină	*Veratrum album*	Cionga E. (1958 a)
Rubiverină	*Veratrum album*	Cionga E. (1958 a)
o-Alcaminā	*Senecio doria*	Constantinescu E. (1961)
Alantoină	*Symphytum officinale*	Constantinescu E. (1959)
	Echium vulgare	Constantinescu E. (1962)
Rotundină	*Sophora prodanii*	Păslărașu N. (1968)
Licorină	*Stephania rotunda*	Ciulei I. (1962)
Galantamină	*Leucojum aestivum*	Gheorghiu A. (1962)
Capsaicină	*Leucojum aestivum*	Gheorghiu A. (1962 a)
Bulbocapnină	*Capsicum annum*	Csedo C. (1962)
Tetrahidropalmatină	*Corydalis solida*	Gheorghiu A. (1962 b)
Tetrahidrocoptisină	*Corydalis solida*	Gheorghiu A. (1962 b)
Coridalină	*Corydalis solida*	Gheorghiu A. (1962 b)
Solasodină	*Corydalis solida*	Gheorghiu A. (1962 b)
Canadină	*Solanum laciniatum*	Bodea C. (1963)
	Corydalis solida	Gheorghiu A. (1964)
Ajmalicină	*Vinca rosea*	Ciulei I. (1965)
Alstonină	*Vinca rosea*	Ciulei I. (1965)
Tomatină	*Solanum lycopersicum*	Constantinescu E. (1967)
		Cicotti I. (1970)
Citizină	*Sophora prodanii*	Păslărașu N. (1968)
Aconitină	*Laburnum anagyroides*	Lupuțiu G. (1971)
Hipoaconitină	*Aconitum napellus*	Contz O. (1970)
Mioaconitină	*Aconitum napellus*	Contz O. (1970)
Neolină	*Aconitum napellus*	Contz O. (1970)
Chelidonină	*Aconitum napellus*	Contz O. (1970)
Cheleritrină	*Chelidonium majus*	Gheorghiu A. (1971)
		Ionescu A. (1979)
Sangvinarină	*Chelidonium majus*	Gheorghiu A. (1971)
		Ionescu A. (1979)
Acid aristolohic	*Chelidonium majus*	Gheorghiu A. (1971)
		Ionescu A. (1979)
Magnoflorină	*Aristolochia clematitis*	Hociung J. (1972)
Actinidină	*Talictrum minus*	Ciulei I. (1973)
Hidroxifeniletilactinidină	*Valeriana officinalis*	Cionga E. (1973)
		Georgescu V. (1978)
Dipiridilmetilcetonă	*Valeriana officinalis*	Cionga E. (1973)
		Georgescu V. (1978)
Dumbamină	*Valeriana officinalis*	Cionga E. (1973)
		Jannot M. (1979)
		Georgescu V. (1978)
Haplofilidină	*Haplophyllum ciliatum*	Csedo C. (1976)
Foliozidină	*Haplophyllum ciliatum*	Csedo C. (1976)
Dihidrocapsaicină	*Haplophyllum ciliatum*	Csedo C. (1976)
Norcapsaicină	*Capsicum annum*	Csedo C. (1978)
Homodihidrocapsaicină	*Capsicum annum*	Csedo C. (1978)
Homocapsaicină	*Capsicum annum*	Csedo C. (1978)
Sparteină	*Capsicum annum*	Csedo C. (1978)
Soforodină	*Sophora prodanii*	Păslărașu N. (1978)
Sofocarpină	*Sophora prodanii*	Păslărașu N. (1978)
Coptizină	*Sophora prodanii*	Păslărașu N. (1978)
N-metilcitizină	*Chelidonium majus*	Ionescu A. (1979)
Laburnină	*Laburnum anagyroides*	Lupuțiu G. (1979)
Laburnamină	*Laburnum anagyroides*	Lupuțiu G. (1979)
Vincamină	*Laburnum anagyroides*	Lupuțiu G. (1979)
Vincină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 a)
20-Hidroxivincamină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 a)
Vincaminină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 b)
Vincinină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 b)
16-Epivincamină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 b)
Minovincină	*Vinca minor*	Mihai S. (1979 b)
	Vinca minor	Mihai S. (1979 c)
DIVERSE		
Alicină	*Alium sativum*	Ionescu C. M. (1954)
Hipericină	*Hypericum elegans*	Gheorghiu A. (1960)
K-strofantidină	*Erysium transsilvanicum*	Gheorghiu A. (1961)
1,8-dihidroxi-2-acetonaftonă	*Rhamnus frangula*	Cucu V. (1962)
		Roșca M. (1974)
Acetildigoxină	*Digitalis lanata*	Milica S. (1971 b)
Podofilotoxină	*Juniperus sp.*	Grigorescu Em. (1973)
Trei glicozide ale 1,8-dihidroxi-2-acetonaftonei	*Rhamnus frangula*	Roșca M. (1975 b)
Petasina	*Petasites kablikianus*	Cristea A. (1978)
Izopetasină	*Petasites kablikianus*	Cristea A. (1978)
Kablicină	*Petasites kablikianus*	Cristea A. (1978)

Majoritatea cercetărilor din această categorie s-au axat pe izolarea de alcaloizi; mai puține au fost cele ce au vizat alte clase de substanțe, cum sînt: flavonoidele, cumarinele, derivații triterpenici, antrachinonele și sapogeninele steroidice. Unele substanțe, ca, de exemplu, canadina, clorogenina, quercetagetrina, 1- sau 8-monoglicozida emodinei, au fost izolate pentru prima oară din specia respectivă; altele, ca: sanguisorguidina, rubisorguidina, sinaina, verina, rubiverina, cele trei glicozide ale 1,8-dihidroxi-2-acetonaftonei și dipiridilmetilcetona, sînt substanțe noi.

În afară de aceste substanțe unitare, ar mai fi de amintit izolarea de totaluri de principii active, cum sînt: totalul de glicozide cardiotonice din Erysimum transsilvanicum (Herman Gh. 1958), totalul de clorofile din Urtica dioica, transformate în săruri hidrosolubile (Radu A., 1966), totalul de derivați floroglucinici din rizoma de Dryopteris filix mas (Ban. P., 1968), totalul de taninuri din Senecio nemorensis (Albulescu D., 1972), totalul de poliuronide din Cytoseira barbata ((Petrescu M., 1973), Cermium rubrum (Gheorghiu A., 1976) și Helianthum numularium (Mathe I., 1976), totalul de saponine din Primula officinalis (Grecu L., 1973), Lamium album (Hodișan V., 1977), Herniaria glabra (Tămaș M., 1977), Viola tricolor (Tămaș M., 1978), Tilia tomentosa (Suciu Gh., 1978) Bellis perenis (Hodișan V., 1980) totalul de alcaloizi din bulbotuberii de Colchicum autumnale (Radu A., 1978), totalul de furanocumarine din Peucedanum officinale (Tămaș M., 1979) și altele.

Din domeniul derivaților de semisinteză realizați la noi în țară, se remarcă complexul rutină—cisteină cu proprietăți radioprotectoare (Grigorescu Em., 1971), complexul obținut prin condensarea rutinei cu acidul E-aminocaproic (Oiță N., 1976), precum și produsul de condensare între rutină și glicocol (Grigorescu Em., 1979a). S-a preparat o serie de derivați ai citizinei de tipul N-alchil, N-acil, N-tiocarbamil, N-carbamil, dibromalchil, dibrom-N-acil și dibrom-N-tiocarbamil (Lupuțiu G., 1971—1973), o serie de derivați ai berberinei de tipul 8-R-dihidroberberină, tetrahidroberberină, benzildihidroberberină, precum și palmitină (Pitea M., 1970, 1977). S-au sintetizat, de asemenea, esteri metilici, produse fenantrenice de decarboxilare și lactame ale acizilor aristolohici izolați din Aristolochia clematitis (Hociung J., 1971, 1973), 35 derivați ai colchicinei, tiocolchicinei și colchicamidei, din care 23 sînt compuși noi cu structură uretanică (Chiriță I., 1972, Cionga E., 1971), precum și 10 derivați ai vincaminei (Mihai S., 1979d).

Odată cu creșterea capacității organizatorice, intensificarea caracterului aplicativ al cercetării și alocarea fondului de investiții pentru finalizarea în industrie a cercetărilor, preocupările cercetătorilor au fost reconsiderate și au rezultat numeroase procese tehnologice prezentate în ordine cronologică în tabelul 3.

Tabelul 3

PRODUSE NATURALE ȘI DE SEMISINTEZĂ PENTRU CARE S-AU STABILIT TEHNOLOGII DE FABRICAȚIE

Denumirea produsului	Denumirea materiei prime	Autorul și anul elaborării tehnologiei
Total de glicozide cardiotonice	*Digitalis purpurea*	Vintilescu I. (1949)
Filicină	*Dryopteris filix mas*	Ionescu C. N. (1950 a)
		Goina T. (1961)
		Creangă E. (1963 a)
Atropină	*Atropa belladonna*	Ionescu C. N. (1949, 1950 b)
Atropine	*Scopolia carniolica*	Creangă E. (1956 b)
		Creangă E. (1953)
Morfină	*Papaver somniferum*	Ionescu C. N. (1953)
		Creangă E. (1958 a)
Dionină	*Morfină*	Niculescu V. (1955)
		Popescu M. (1956)
Glicirizat de amoniu	*Glycyrrhiza glabra*	Cionga E. (1955)
Mezoinozitol	*Tărițe de grîu*	Cuiban F. (1955)
		Bănulescu V. (1956)
Scopolamină	*Datura metel*	Creangă E. (1956 a)
Total de alcaloizi hipotensivi	*Veratrum album*	Cionga E. (1956 a)
Ergotoxină etansulfonat	*Claviceps purpurea*	Cionga E. (1956 b)
Sparteină	*Sarothamnus scoparius*	Cionga E. (1957, 1958 c)
		Goina T. (1958, 1968)
	Laburnum anagyroides	Creangă E. (1963 b)
Citizină	*Fagopyrum sp.*	Creangă E. (1958 b)

Denumirea produsului	Denumirea materiei prime	Autorul şi anul elaborării tehnologiei
Rutină	*Sophora japonica*	Constantinescu D. (1960)
Total de alcaloizi	*Claviceps purpurea*	Cionga E. (1958 b)
N-Butilscopolamină bromură	*Scopolamină*	Weitman R. (1958) Chiriţă A. (1972 a) Cânciu V. (1978)
Helenienă	*Tagetes patula*	Cucu V. (1958 bc)
Glucofrangulină	*Rhamnus frangula*	Cucu V. (1958 a, 1959 a)
Helebrină	*Helleborus sp.*	Cionga E. (1959)
Total de glicozide cardiotonice	*Digitalis lanata*	Creangă E. (1959)
Total de glicozide antrachinonice	*Rumex alpinus*	Cucu V. (1959 b)
Total de mucilagii	*Carrageen*	Goina T. (1960)
Narcotină	*Papaver somniferum*	Creangă E. (1961)
Codeină	*Morfină*	Guran C. (1962) Rusu M. (1963)
Hiosciamină	*Atropa belladonna*	Cucu V. (1963)
Germerină	*Veratrum album*	Cionga E. (1963)
Kelină	*Ammi visnaga*	Tarpo E. (1963)
Visnagină	*Ammi visnaga*	Tarpo E. (1963)
Solasodină	*Solanum laciniatum*	Cionga E. (1965, 1974) Niţelea I. (1967) Creangă E. (1967) Nichiforescu E. (1968 b)
Scopolamină	*Datura innoxia*	Cucu V. (1966) Rizescu M. (1971)
Total de alcaloizi	*Vinca minor*	Mihai S. (1967) Ciulei I. (1968) Sas I. (1973 a)
Lanatozidă C	*Digitalis lanata*	Creangă E. (1968) a) Milică S. (1971 1973)
Pregnandienolon	*Solasodină*	Rotaru D. (1699 a)
Dehidroepiandrosteron-3-acetat (DHEA)	*Diosgenină sau solasodină*	Rotaru D. (1969 b)
Desacetillanatozidă C	*Lanatozidă C*	Vintilescu M. (1970)
Acid lisergic	*Claviceps purpurea*	Velea I. (1970) Nichiforescu E. (1973)
19-Nortestosteron fenilpropionat şi decanoat	*Diosgenină*	Rotaru D. (1971)
Lanatozidă A	*Digitalis lanata*	Milică S. (1971 a) 1973)
Acetildigitoxină	*Lanatozidă A*	Milică S. (1971 b, 1972 a)
Digitoxină	*Lanatozidă A*	Milică S. (1972 a)
Digoxină	*Digitalis lanata*	Milică S. (1972 b c)
Colchicină	*Colchicum autumnale*	Calcandi V. (1972)
Reichstein-21-acetat	*Diosgenină*	Breazu D. (1972)
Progesteronă	*Diosgenină*	Pop. E. (1972)
Ergotamină tartrat	*Claviceps purpurea*	Manuchian M. (1972) Mâşcov V. (1977)
Ergometrină maleat	*Acid lisergic*	Sas I. (1973 b)
Alilestrenol	*Diosgenină*	Rotaru D. (1973)
Metilergometrină maleat	*Acid lisergic*	Sas I. (1974 a)
Vincamină	*(Vinca minor)*	Sas I. (1974 b, 1976)
16-dehidropregnenolon acetat (DPA)	*Diosgenină*	Rotaru D. (1974)
17-hidroxiprogesteron	*Diosgenină*	Bodor A. (1974)
17-metiltestosteron	*Diosgenină*	Bodor A. (1976)
Berberină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1976)
Berbamină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1976)
Oxiacantină	*Berberis vulgaris*	Goina T. (1976)
Silimarină	*Silybum marianum*	Contz O. (1977) Tarpo E. (1978)
Total de antociani	*Vaccinium myrtillus*	Tarpo E. (1977, 1979)
Hidroxiprogesteron caproat	*Diosgenină*	Bodor A. (1977)
Testosteron propionat	*Diosgenină*	Bodor 1978)
Testosteron fenilpropionat	*Diosgenină*	Mantsch O. (1978)
Dihidroergotamină metansulfonat	*Ergotamină*	Gavrilescu H. (1978
Dihidroergocriptină metansulfonat	*Ergotoxină*	Pintilie G. (1978)
Dihidroergotoxină metansulfonat	*Ergotoxină*	Mâşcov V. (1978)
Total alcaloizi	*Chelidonium majus*	Pintilie G. (1979)
Linestrenol	*Diosgenină*	Grigorescu Em. (1979 b)
Spironolactină	*Diosgenină*	Bodor A. (1979)
Complex polifenolic de B_1 şi Al	*Carylus avellana*	Bodor A. (1980) Csedo C. (1980)

Cercetările care au urmărit elaborarea de tehnologii pentru industria farmaceutică se referă la circa 65 de produse naturale şi de semisinteză. Dintre acestea, 18 produse naturale şi 20 produse de semisinteză se industrializează, 14 produse sînt în curs de industrializare, 4 produse (filicina, narcotina, total de glicozide din Digitalis purpurea şi total de alcaloizi din Veratrum album) au fost fabricate temporar, dar s-au scos din nomenclatorul de medicamente şi numai 9 tehnologii nu au fost industrializate pe considerente economice sau nu au mai fost solicitate de Ministerul Sănătăţii.

Concluzii

Din cele expuse în acest început de compendiu rezultă că în ţara noastră a existat şi există o preocupare intensivă pentru valorificarea superioară a plantelor medicinale prin principiile active cu mare valoare terapeutică. În ultimii 30 de ani s-au studiat peste 70 de specii de plante medicinale din care s-au izolat circa 140 de produse din cele mai diferite clase de substanţe, ca: alcaloizi, flavonoide, cumarine, antrachinone, triterpene, steroide etc.

Este necesară o concentrare a tuturor forţelor din sfera de cercetare, producţie şi administrare clinică pentru a se descoperi noi substanţe, a se perfecţiona tehnologiile, a se mări capacităţile de producţie şi a se extinde posibilităţile de utilizare a produselor naturale şi de semisinteză, ţinînd seamă de aspectele sociale şi economice net favorabile ale acestor preocupări.

Notă: Autorii ţin la dispoziţia celor interesaţi o bibliografie aproape exhaustivă de peste 200 de referinţe.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR DISPERSII APOASE DE PARAFINĂ PENTRU IMPERMEABILIZAREA ŞI HIDROFUGAREA PLĂCILOR AGLOMERATE DIN AŞCHII ŞI FIBRE DE LEMN

Brevet R.S.R. Nr. 72286

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor dispersii apoase de parafină pentru impermeabilizarea şi hidrofugarea plăcilor aglomerate din aşchii şi fibre de lemn.

Procedeul conform invenţiei foloseşte drept dispersant un amestec de acizi graşi naturali şi/sau sintetici şi săpunuri de amoniu sau amino ale acizilor graşi, cu lungimea lanţului cuprinsă între C_{13} — C_{23}; raportul dintre acizii graşi şi acizii naturali fiind cuprins între 2:1 şi 2:1,5.

Saponificarea este efectuată incomplet prin utilizarea a 1/5—1/2 din cantitatea stoichiometrică de amoniac sau etanolamine. Agentul dispersant este utilizat într-o cantitate corespunzătoare la un raport de parafină: acizi graşi de 3:1 la 3:1,5; agentul dispersant conţine şi o fracţiune de acizi graşi C_{17}—C_{20}, din care 30—50% greutate poate proveni din reziduurile de la distilarea acizilor graşi.

Prin aplicarea procedeului conform invenţiei, se obţin ca avantaje sisteme disperse stabile de parafină, acizi graşi şi săpunuri de amoniu sau amino cu mărimea particulelor 10—80 μ, care conferă plăcilor aglomerate din fibre şi aşchii de lemn, un grad ridicat de impermeabilizare. De asemenea aceste sisteme disperse se transportă, se depozitează şi se utilizează în condiţii optime, în industria de prelucrare a lemnului.

Dosar nr.: 92440 Int. Cl²: C10M1/06; B27K3/36
Data înregistrării: 13.12.1977
Data publicării: 28.04.1981 Titular: Întreprinderea de Săpun „Stela" Bucureşti

scurte comunicări

ORTANSA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, OLGA IULIAN

Viscozitatea sistemului mixt tetrahidrofuran—dioxan *

Studiul proprietăților sistemelor de solvenți micști permite cunoașterea structurii acestor sisteme. În lucrare se studiază amestecul tetrahidrofuran (THF) — dioxan (D) la temperaturile de 25, 30, 40 și 45°C. Într-o lucrare anterioară [1] a fost studiat, la aceleași temperaturi și pe același domeniu de concentrații, sistemul THF-apă. Compararea rezultatelor obținute permite să se facă supoziții în legătură cu diferențele structurale dintre solvenți și cu tăria legăturilor ce apar în solvenți. În tabelul 1 sînt prezentate valorile viscozităților obținute experimental și energiile de activare ale curgerii vîscoase. În tabelul 2 sînt prezentate valorile viscozităților de exces, η^E calculate pe baza rezultatelor experimentale. De asemenea, s-au calculat și valorile volumelor de exces V^E, pe baza valorilor densităților determinate experimental (tabelul 3).

Pe tot domeniul de concentrații și la toate temperaturile de lucru se constată că valorile viscozităților acestui sistem sînt mai mici decît cele ale sistemului THF-apă [1]. În figura 1 se redau comparativ viscozitățile celor două sisteme la temperaturile de 25 și 30°C (fig. 1). În figura 2 se observă valorile mai mari ale energiilor de activare ale curgerii vîscoase în sistemul THF-apă, decît în sistemul THF — dioxan.

Variația viscozității sistemului THF-dioxan cu compoziția sistemului are cu totul altă alură decît cea corespunzătoare sistemului THF-apă. Se constată că în timp ce viscozitatea sistemului THF — apă (I) trece printr-un maxim în jurul fracției molare $0{,}1 < X_{THF} < 0{,}2$, viscozitatea sistemului THF — dioxan (II) variază continuu descrescător cu X_{THF}. Curbele de variație a energiei de activare cu X_{THF} (fig. 2) redau același lucru, curba corespunzătoare sistemului (I) fiind o curbă cu maxim, iar cea corespunzătoare sistemului (II), o curbă continuu descrescătoare.

Valorile volumelor de exces pentru sistemul THF — dioxan sînt pozitive, iar cele ale viscozităților de exces sînt negative, în timp ce pentru sistemul THF — apă semnele sînt inverse.

Curbele de variație a mărimilor de exces cu compoziția sistemului au aspect diferit. Astfel, curba $\ln\eta^E - X_{THF}$ (fig. 3) pentru sistemul (I) este o curbă

Tabelul 1

VALORILE VISCOZITĂȚILOR, cP, ȘI ALE ENERGIILOR DE ACTIVARE, kcal/mol, PENTRU SISTEMUL THF — DIOXAN

X_{THF}	$\eta^{25°C}$	$\eta^{30°C}$	$\eta^{40°C}$	$\eta^{45°C}$	E, kcal/mol
0	1,1940	1,1375	0,9552	0,9266	2,719
0,1044	1,0657	0,9911	0,8786	0,8047	2,570
0,2077	0,9649	0,8914	0,7934	0,7551	2,290
0,3101	0,8682	0,8071	0,7274	0,7216	2,125
0,4114	0,7845	0,7325	0,6677	0,6347	1,956
0,5143	0,7160	0,6734	0,6216	0,5788	1,880
0,6113	0,6521	0,6160	0,5724	0,5358	1,766
0,7099	0,6035	0,5705	0,5245	0,5006	1,733
0,8075	0,5658	0,5299	0,4903	0,4661	1,700
0,9042	0,5229	0,4957	0,4551	0,4362	1,696
1,0	0,4900	0,4688	0,4324	0,4109	1,630

Tabelul 2

VALORILE VISCOZITĂȚILOR DE EXCES PENTRU SISTEMUL THF — DIOXAN

X_{THF}	$\ln\eta^E_{25°C}$	$\ln\eta^E_{30°C}$	$\ln\eta^E_{40°C}$	$\ln\eta^E_{45°C}$
0,1044	—0,0207	—0,0453	—0,0088	—0,0562
0,2077	—0,0280	—0,0597	—0,0210	—0,0350
0,3101	—0,0424	—0,0683	—0,0267	—0,0845
0,4114	—0,0536	—0,0741	—0,0320	—0,0438
0,5143	—0,0533	—0,0684	—0,0220	—0,0524
0,6113	—0,0604	—0,0715	—0,0276	—0,0507
0,7099	—0,0504	—0,0608	—0,0368	—0,0384
0,8075	—0,0277	—0,0481	—0,0269	—0,0305
0,9042	—0,0204	—0,0291	—0,0248	—0,0182

Tabelul 3

VALORILE VOLUMELOR MOLARE DE EXCES, cm³/mol, PENTRU SISTEMUL THF — DIOXAN

X_{THF}	$V^E_{25°C}$	$V^E_{30°C}$	$V^E_{40°C}$	$V^E_{45°C}$
0,1044	0,1042	0,1069	0,1199	0,1712
0,2077	0,1007	0,1142	0,1300	0,1549
0,3101	0,1046	0,2082	0,2131	0,2338
0,4114	0,1190	0,2003	0,2056	0,2451
0,5143	0,1100	0,2128	0,2101	0,2483
0,6113	0,1120	0,2733	0,2905	0,2945
0,7099	0,1146	0,2469	0,2518	0,2771
0,8075	0,0748	0,2076	0,2229	0,2461
0,9042	0,0790	0,1863	0,2046	0,2147

* Lucrare comunicată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice, Institutul politehnic, București 25—26 octombrie 1980.

Prof. dr. chim. ORTANSA LANDAUER, dr. chim. CORNELIA MATEESCU și dr. ing. OLGA IULIAN Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

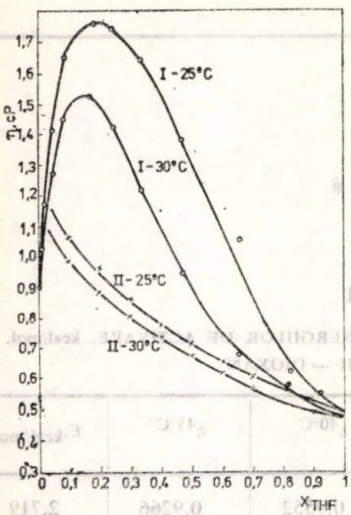


Fig. 1. Variația viscozității cu X_{THF}: *I* — sistemul THF — apă [1]; *II* — sistemul THF — dioxan

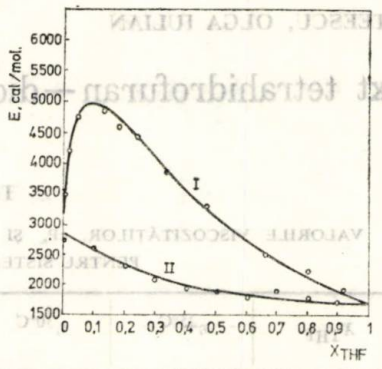


Fig. 2. Variația energiei de activare cu X_{THF}: *I* — sistemul THF — apă [1]; *II* — sistemul THF — dioxan

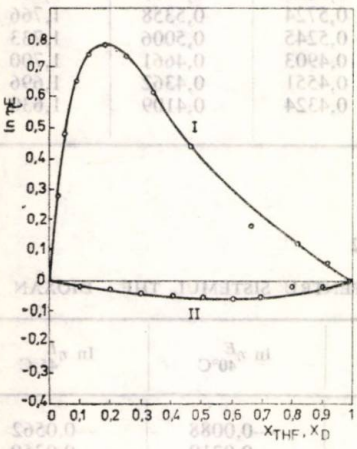


Fig. 3. Variația viscozităților de exces cu X_{THF}: *I* — sistemul THF — apă [1]; *II* — sistemul THF — dioxan.

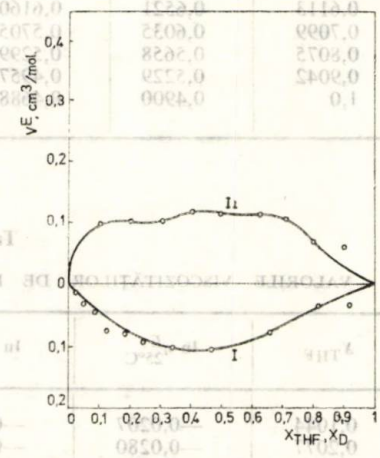


Fig. 4. Variația volumelor de exces cu X_{THF}: *I* — sistemul THF — apă [1]; *II* — sistemul THF — dioxan

cu maxim, iar pentru sistemul (II) curba poate fi aproximată cu o dreaptă. În ceea ce privește variația volumului de exces cu compoziția, se constată că valorile volumelor de exces sînt mult mai apropiate între ele pe întregul domeniu de concentrații pentru sistemul (II), decît pentru sistemul (I) (fig. 4). Pentru sistemul THF-apă, valorile extreme care apar pentru η, E, η^E V^E, la o anumită compoziție a solventului mixt, sînt corelate cu existența unor interacțiuni puternice în sistem și cu formarea unui agregat molecular de tip $1THF-4H_2O$. Acest fapt a fost pus în evidență atît prin studiul proprietăților fizice ale sistemului [4, 5], cît și cinetic [6].

Variații similare ale viscozităților de exces în funcție de compoziția sistemului au fost constatate și pentru sistemele monoetilenglicol (MEG) — apă și dietilenglicol (DEG) — apă, comparativ cu sistemele MEG—dioxan și DEG-dioxan [3]. Valorile mai mici ale viscozităților și energiilor de activare ale sistemului (II), față de cele corespunzătoare sistemului (I) pot fi atribuite unor interacțiuni mai slabe între THF și dioxan, decît între THF și apă. Inexistența valorilor extreme pe curbele $\eta - X_{THF}$, $E - X_{THF}$, $\eta^E - X_{THF}$ și $V^E - X_{THF}$, corespunzătoare sistemului THF — dioxan, arată că în acest sistem nu apar structuri privilegiate.

Legăturile mai slabe dintre componenți și absența structurilor privilegiate pot fi corelate cu lipsa legăturilor de hidrogen în acest sistem.

Bibliografie

1. LANDAUER, O., MATEESCU, C., IULIAN O. și COSTEANU, G. Rev. Roumaine, Chim. (sub tipar).
2. LANDAUER, O., COSTEANU, G. și MATEESCU, C. Rev. Roumaine Chim. **24**, 1979, p. 1021.
3. COSTEANU, G., LANDAUER, O. și MATEESCU, C., Bul. Inst. politehnic-București **36**, 1974, p. 37.
4. KHOLER, W. și NEUHEISER, L., Z. Chem, **11**, 1968, p. 425.
5. QUINVORON CLAUDE, M. M., și NEEL, J., Compt. Rend. **259**, 1964, p. 1845.
6. COSTEANU, G. și MATEESCU, C., Rev. Roumaine Chim. **17**, 1972, p. 1353.

Intrat în redacție: 2. X. 1981

R. S. SAXENA și S. K. DHAWAN

Constante de disociere ale monoclorhidratului de L-lisină la diferite temperaturi, tării ionice și în diferiți solvenți organici apoși

Constantele de disociere ale monoclorhidratului de L-lisină [$H_2N-(CH_2)_4CHNH_2COOH \cdot HCl$] au fost determinate în medii apoase la 20, 30 și 40°C și la tării ionice de 0,05, 0,1, 0,2 și 0,5 M($NaClO_4$), folosind tehnica lui Albert-Sergeant modificată de Noyes, și, de asemenea, prin metoda lui Irving Rosstti. Efectul diferiților solvenți organici asupra valorilor pK_a a fost determinat la 30°C ($\mu = 0,1$ M $NaClO_4$). S-au folosit în acest scop dimetilsulfoxidul, N,N-dimetilformamida, acetonitrilul, propan-2-olul și etanolul. Constantele de formare termodinamice au fost obținute prin extrapolare la tărie ionică zero, iar parametrii termodinamici ΔG, ΔH și ΔS au fost calculați la 30°C

Aminoacizii conținînd grupe active $-NH_2$ și $-COOH$ prezintă un interes semnificativ în domeniul biologic și în domeniul farmaceutic, aceștia fiind

Dr. R. S. SAXENA și S. K. DHAWAN, Colegiul regional de inginerie Malayiva Jaipur — India. Facultatea de chimie.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE DISOCIERE pK_a^1 ŞI pK_a^2 ALE CLORHIDRATULUI L-LISINEI LA DIVERSE TEMPERATURI ŞI TĂRII IONICE (NaClO) ÎN APĂ ŞI ÎN SOLVENŢI ORGANICI APOŞI.

Tărie ionică,		Temperatura 20°C		30°C		40°C	
		pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2	pK_a^1	pK_a^2
0*		8,95	10,45	8,78	10,19	8,62	9,94
0,05	A	9,05	10,47	8,89	10,25	8,68	9,95
	B	9,01	10,49	8,80	10,225	8,67	10,05
0,1	A	9,12	10,50	8,94	10,29	8,73	9,99
	B	9,06	10,57	8,825	10,30	8,70	10,07
	A	9,17	10,53	8,98	10,31	8,79	10,08
0,2	B	9,125	10,60	8,85	10,32	8,75	10,10
	A	9,24	10,60	9,07	10,34	8,84	10,102
0,5	B	9,25	10,62	8,92	10,40	8,80	10,125

Solventul organic din solventul organic apos 20% (V/V)	pK_a^1	pK_a^2 şi la 30° = =0,1M$NaClO_4$
Dimetilsulfoxid	9,03	10,36
N,N-dimetilformamidă	9,01	10,27
Acetonitril	8,95	10,23
Propan-2-ol	8,86	9,90
Etanol	8,81	9,81

Observaţii: *A:* metoda Albert-Serjeant, modificată de Noyes.
B: metoda Irving — Rossotti.
x Valori extrapolate la tărie ionică zero.

direct implicaţi în activităţile metabolice şi în procesele enzimatice ale oricărei celule vii. Cunoaşterea constantelor de disociere ale aminoacizilor este esenţială pentru înţelegerea comportării lor, din următoarele două motive: întîi, multe reacţii ale aminoacizilor decurg prin ioni $-\overset{+}{N}H_3$ şi, în al doilea rînd, constantele de disociere dau o indicaţie cu privire la accesibilitatea chelaţilor lor. Aceste valori redau proporţia diferitelor specii ionice la orice *p*H şi sînt implicate în studiul reacţiilor de complexare cu metale. Dată fiind importanţa acestor constante, Saxena şi colaboratorii [1—4] au cercetat comportarea electrochimică a unor aminoacizi, precum şi complecşii lor metalici. În această comunicare se expun determinările constantelor de discociere ale monoclorhidratului L-lisinei în medii apoase şi în diverşi solvenţi organici apoşi, şi anume în dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, acetonitril propan-2-ol şi etanol. Efectul tăriei ionice şi al temperaturii a fost de asemenea studiat. Parametrii termodinamici ΔG, ΔH şi ΔS au fost calculaţi la 30°C (μ = 0,1 M $NaClO_4$)

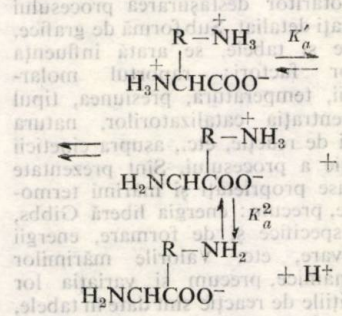
Partea experimentală

Monoclorhidratul L-lisinei, $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH \cdot HCl$ (simbolizată mai jos H_2A) a fost un produs obţinut de la firma B.D.H. Poole, Anglia. Toate celelalte chimicale au fost AnalaR. Măsurătorile de *p*H au fost făcute pe un *p*H-metru digital (precizie $\pm$0,1 unităţi *p*H), cu un electrod de calomel. Temperatura celulei a fost menţinută cu un termostat (tip U_3, avînd o precizie de $\pm$0,1°. Constantele de disociere au fost determinate folosind tehnica Albert şi Serjeant [5] modificată de Noyes [6]. Soluţiile conţinînd 0,01 M H2A (42,5 ml), la o neutralizare 3/4 şi la diferite tării ionice: 0,05; 0,1, 0,2 şi 0,5, în medii apoase, la 20, 30 şi 40°C şi în diverşi solvenţi organici apoşi, la μ = 0,1M ($NaClO_4$) şi la 30°C, au fost titrate cu 0,1M NaOH.

Valorile constantelor de disociere au fost determinate şi prin tehnica lui Irving şi Rossotti [7], care constă în titrarea: a) a unei soluţii 4mM $HClO_4$ şi b) a unei soluţii 4mM $HClO_4$ + + 5mM H_2A cu NaOH 0,1M, la tării ionice de 0,05, 0,1, 0,2 şi 0,5M ($NaClO_4$). Curbele (*a*) şi (*b*) se referă la titrarea acidului şi, respectiv, a ligandului.

Rezultate şi discuţii

Disocierea monoclorhidratului L-lisinei, care există ca un zwitter-ion [8], poate fi reprezentată astfel:



în care R = $(CH_2)_4$

Constantele K_a^1 şi K_a^2 sînt constantele de disociere ale celor două grupe $-\overset{+}{N}H_3$ din monoclorhidratul de L-lisină, valorile lor obţinîndu-se din următorul set de ecuaţii, corespunzător tratării lui Noye:

$$X = [H^+]\,B - C + [H^+]$$

$$Y = 2C - B + [H^+]$$

şi

$$Z = [H^+]^2\,B + [H^+]$$

în care C este concentraţia totală a ligandului titrat şi B este concentraţia de alcali adăugată. Astfel:

$$K_a^1 = \frac{Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1}{X_1 Y_2 - X_2 Y_1}$$

şi:

$$K_a^2 = \frac{X_1 Z_2 - X_2 Z_1}{Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1}$$

Se selecţionează perechi de citiri din ambele părţi ale punctului mediu. Din reprezentările *p*H în funcţie de numărul mediu de protoni asociaţi cu ligandul $\bar{n}_A$, aşa cum se obţine acesta din curbele

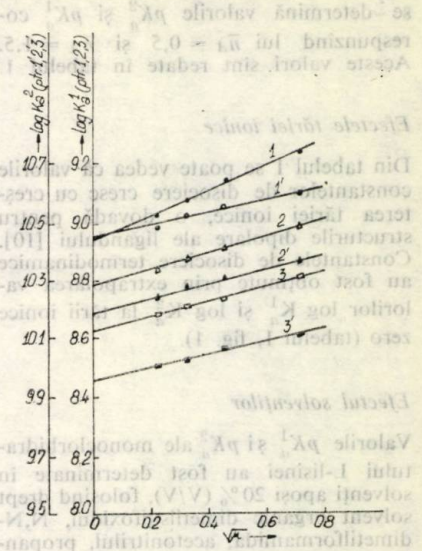


Fig. 1. Dependenţa log k_a^1 şi log k_a^2 de $\sqrt{\mu}$ la 20°C (1, 1'), 30°C (2, 2') şi 40°C (3, 3).

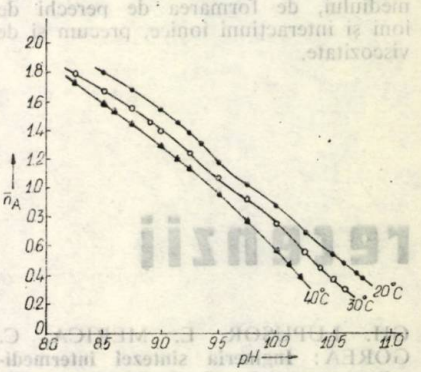


Fig. 2. Dependenţa $\bar{n}_A$ de *p*H la μ = = 0,1M ($NaClO_4$).

de titrare ale acidului și ligandului (fig. 2), se determină valorile pK_a^2 și pK_a^1 corespunzînd lui $\bar{n}_A = 0{,}5$ și $\bar{n}_A = 1{,}5$. Aceste valori sînt redate în tabelul 1.

Efectele tăriei ionice

Din tabelul 1 se poate vedea că valorile constantelor de disociere cresc cu creșterea tăriei ionice, o dovadă pentru structurile dipolare ale ligandului [10]. Constantele de disociere termodinamice au fost obținute prin extrapolarea valorilor log K_a^1 și log K_a^2 la tării ionice zero (tabelul 1, fig. 1).

Efectul solvenților

Valorile pK_a^1 și pK_a^2 ale monoclorhidratului L-lisinei au fost determinate în solvenți apoși 20% (V/V), folosind drept solvent organic dimetilsulfoxidul, N,N-dimetilformamida, acetonitrilul, propan-2-olul și etanolul. Determinările au fost făcute la 30°C (μ = 0.1M $NaClO_4$) și au arătat următoarea ordine:
DMSO > DMF > acetonitril > propan-2-ol > etanol
Această ordine poate fi determinată de variația constantei dielectrice [11] a mediului, de formarea de perechi de ioni și interacțiuni ionice, precum și de viscozitate.

Efectul temperaturii

Constantele de disociere variază cu temperatura, valoarea lor maximă fiind în jur de 20–25°C [5]. O examinare a datelor din tabelul 1 arată că valorile pK_a^1 și pK_a^2 descresc ușor cu creșterea temperaturii.

Funcțiile termodinamice

Din variația pK_a^1 și pK_a^2 funcție de $\frac{1}{T}$, se calculează valorile variației energiei libere (ΔG), entalpiei (ΔH) și entropiei (ΔS) în disocierea ligandului, la 30°C (μ = 0,1M), cu ajutorul ecuațiilor Gibbs-Helmholz și al ecuațiilor isobare [13]:

$$G = -RT \ln K_a$$

$$\frac{d(\log K_a)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{4{,}57}$$

$$\text{și } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Valorile găsite sînt următoarele:

pK_a	ΔG, kcal/mol	ΔH, kcal/mol	ΔS, cal/grd/mol
pK_a^1	— 12,39	— 7,86	14,98
pK_a^2	—14,28	— 13,53	2,49

Bibliografie

1. SAXENA, R. S. și SHEELWANT, S. S. J. Indian Chem. Soc., **52**, 1975, p. 293.
2. SAXENA, R. S. și KHANDELWAL, G.L. J. Indian Chem. Soc., **57**, 1980, p. 116.
3. SAXENA, R. S. și BANSAL, S. P. Electrochimica Acta, **25**, 1980, p. 1577.
4. SAXENA, R. S. și DHAWAN, S. K. J. Electrochem. Soc., India, In press.
5. ALBERT, A. și SERJEANT, E. P. Ionization constants of Acids and Bases, John Wiley & Sons, New York, 1962.
6. NOYES, Z. Hydrogen Ions, Champman & Hall, London, 1955.
7. IRVING, H. și ROSSOTTI, H. S., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2904.
8. KAZNO NAKAMOTO, Infrared spectra of Inorganic Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 197.
9. ALBERT, A. și SERJEANT, E. P. Ionization constants of acids and Bases. John Wiley & Sons, New York 1962, p. 52.
10. GLASSTONE, S. An introduction to Electrochemistry Afiliated East-West Press, New Delhi, 1974, p. 433
11. DAY, M. C. și SELBIN, J. Theoretical Inorganic Chemistry Affiliated East-West Press, New York, 1965.
12. HALL, N. F. și SPRINKLE, M. A. J. Amer. Chem., Soc., **54**, 1932, p. 3469.
13. BOLTON, P. D., J. Chem. Educ., **197**, 1970, p. 638.

Intrat în redacție: 17. X. 1981

recenzii

GH. LUPUȘOR, E. MERICA, C. GOREA: **Ingineria sintezei intermediarilor aromatici. vol. 2. Procese fundamentale. Seria inginerie chimică.**
Ed. tehnică,-București 1981, 419 pag.

Lucrarea „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici", este prima de acest gen, apărută în literatura română de specialitate și prezintă aplicarea principiilor și noțiunilor moderne de inginerie chimică în sinteza intermediarilor aromatici.

Dată fiind importanța intermediarilor aromatici pentru producerea de medicamente, produse fito-farmaceutice, coloranți, lacuri și pigmenți, produse cosmetice, precum și diversificarea continuă a producției acestora, apariția unei lucrări unitare, accesibilă specialiștilor în acest domeniu, a constituit o necesitate. Volumul 1 al acestei cărți, intitulat „Baze teoretice" apărut în 1977 a dat posibilitatea aplicării principiilor ingineriei chimice organice la cele mai variate procese industriale, iar prin apariția volumului 2, se lărgește sfera de cunoștințe despre procesele fundamentale aplicate astăzi în industria de sinteză a intermediarilor aromatici.

Volumul al doilea tratează, împreună cu tehnologiile respective, procesele de: halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare, aminare prin reducere, acilare a aminelor aromatice, oxidare, esterificare, fiecărui proces afectîndu-i-se cîte un capitol. Într-un stil modern, autorii au introdus în sinteza intermediarilor aromatici noi capitole privitoare la dezalchilare, reducere electrochimică și amonoliză oxidativă.

Capitolele sînt structurate într-un mod unitar începînd cu aspectele generale, caracteristice reacției procesului, factorii ce influențează cinetica și termodinamica procesului și terminînd cu descrierea tehnologiei industriale. O atenție deosebită o acordă autorii, aspectelor cinetice și termodinamice iar factorii ce influențează hotărîtor desfășurarea procesului sînt tratați detaliat. Sub formă de grafice, diagrame și tabele, se arată influența diferiților factori: raportul molar-reactanții, temperatura, presiunea, tipul și concentrația catalizatorilor, natura mediului de reacție, etc., asupra cineticii de reacție a procesului. Sînt prezentate numeroase proprietăți și mărimi termodinamice, precum: energia liberă Gibbs, călduri specifice și de formare, energii de activare, etc. Valorile mărimilor termodinamice, precum și variația lor cu condițiile de reacție sînt date în tabele, lucru ce face ca lucrarea să fie utilă proiectanților pentru calculul și proiectarea instalațiilor respective. În încheierea fiecărui capitol se descriu tehnologiile de proces. Astfel sînt prezentate problemele generale ridicate de realizarea la scară tehnologică a proceselor chimice discutate, aparatura și utilajele specifice necesare realizării instalațiilor industriale respective. În acest sens lucrarea cuprinde nenumărate scheme tehnologice și de utilaje, cu multe amănunte și detalii. Pe parcursul lucrării sînt descrise, pe baza celor mai recente informații, schemele tehnologice de obținere a unor intermediari aromatici de bază, ca: clorbenzeni și clorfenoli, nitrobenzeni, nitrofenoli, nitroamine aromatice și produs de sulfonare ale acestora, alchilifenoli și alchilamine aromatice, amine aromatice acilate, produs de oxidare a hidrocarburilor aromatice, a naftalinei și tetralinei, esteri ai acizilor aromatici, naftoici și ai anhidridei ftalice. Cartea este elaborată în urma unui studiu amplu al literaturii științifice de specialitate și cea de brevete din care autorii au selectat aproximativ 1000 referințe bibliografice prezentate în cadrul fiecărui capitol. Avînd în vedere acest lucru și modul de sistematizare și prezentare și fiind însoțită de un bogat material explicativ. Volumul completează cu succes literatura de specialitate din domeniul ingineriei chimice de sinteză, fiind de un real folos cadrelor de specialitate din cercetare, proiectare și învățămîntul superior.

D. ȘOTCĂ

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Prognoză privind evoluția industriei chimice pe plan mondial în perioada 1985–2000

Compania de engineering olandeză Comprimo a elaborat recent o prognoză privind evoluția industriei chimice pe plan mondial pînă la sfîrșitul acestui secol, lucrare la care au fost consultate și alte companii, ca: Du Pont, Dow Chemical, Mitsubishi etc.

Din lucrările prezentate la cel de-al doilea Congres mondial al energiei care a avut loc în anul 1980 s-au desprins, pentru industria chimică, următoarele tendințe:

— apariția unor noi tehnologii prin care se renunță la utilizarea gazelor naturale și a țițeiului;

— țările bogate în zăcăminte de țiței își construiesc rafinării și instalații petrochimice care vor prelucra în mare parte țițeiul pe care în prezent îl exportă;

— industrializarea unei noi generații de procedee chimice și de prelucrare a țițeiului cu un consum mai redus de energie și de materii prime costisitoare.

La toate aceste tendințe mai trebuie adăugată și dorința imperioasă a țărilor slab dezvoltate și lipsite de resurse proprii de hidrocarburi și de a-și îmbunătăți continuu nivelul de trai al popoarelor respective. Din acest punct de vedere, nu trebuie uitat faptul că industria chimică contribuie în mare măsură la transformarea unor zone geografice bîntuite de foamete și boli în zone prospere și cu o stare de sănătate simțitor îmbunătățită. Experiența acumulată în ultimii ani pe plan mondial confirmă faptul că industria chimică contribuie atît direct la acoperirea nevoilor de bază ale populației în regiunile slab dezvoltate, cît și la dezvoltarea industriei în general, în toate țările.

Avînd în vedere rolul social pe care industria chimică îl deține pe plan mondial, o problemă ce a devenit actuală în stadiul actual de dezvoltare atins de această ramură în ultimele trei decenii este cea a prevenirii poluării mediului înconjurător. Deși în numeroase țări industrializate s-au legiferat o serie de măsuri privind limitarea noxelor răspîndite în natură de către unele instalații chimice, pînă în prezent nu s-a ajuns la un consens pentru realizarea unui cod internațional privind această problemă. Experții apreciază că în deceniul '90 se va ajunge la un consens internațional privind limitele maxime de noxe ce pot fi admise pe plan mondial pentru industria chimică.

Dezvoltarea industriei chimice în perspectivă, pe plan mondial, este dependentă de dezvoltarea producției de energie. În acest sens, se prevede pînă la sfîrșitul acestui secol o largă folosire a cărbunelui, atît ca resursă energetică, cît și ca bază de materii prime pentru industria chimică. De asemenea, se prevede o extindere rapidă a utilizării șisturilor și nisipurilor bituminoase, a biomaselor și a altor resurse neconvenționale, ca: energia nucleară, solară, eoliană, energia valurilor sau cea geotermică.

Folosirea acestor resurse va diferi de la o țară la alta, în funcție de condițiile locale: resurse, climat și eficiență. Astfel, de exemplu, energia solară va fi folosită ca resursă principală în țările cu climat cald, în timp de biomasa va fi folosită prin intermediul alcoolului etilic în țările care sînt lipsite de resurse de hidrocarburi, dar dispun de condiții climatice corespunzătoare pentru obținerea de cantități mari de mase vegetale. În unele țări se preconizează chiar fabricarea etilenei din alcoolul etilic obținut prin fermentația biomasei. Dat fiind faptul că industria chimică este o mare consumatoare de energie, în perspectivă se întrevede o mai strînsă colaborare între producătorii de energie și industria chimică. Un exemplu de acest gen de cooperare îl constituie orașul Roterdam, unde municipalitatea a construit un generator ce folosește gazele reziduale de la rafinării, livrînd în schimb acestora energia termică necesară.

Analizînd datele statistice mondiale, se constată că nu industria chimică este principalul consumator de hidrocarburi, ci industria energetică. Astfel, în prezent, cu toate restricțiile impuse de scumpirea țițeiului, peste 60% din consumul mondial de energie se obțin prin arderea produselor petroliere sau a gazelor naturale, în timp ce din producția mondială de țiței și gaze naturale numai 6–8% sînt folosite ca materii prime pentru industria chimică (atît pentru produsele organice, cît și pentru îngrășăminte).

Din prognoza efectuată de autorii studiului menționat pentru țările vest-europene se desprind următoarele tendințe:

— în mod progresiv, țițeiul va fi folosit în mod exclusiv și pentru transporturi și ca materie primă pentru industria chimică, renunțîndu-se la utilizarea lui la obținerea energiei electrice și termice;

— gazele naturale vor fi folosite tot mai mult în scopuri menajere, utilizarea lor pentru obținerea energiei electrice reducîndu-se în mod continuu;

— gazele de sondă lichefiate vor fi utilizate pe scară tot mai largă ca materie primă la fabricarea etilenei și drept combustibil la mijloacele de transport rutiere;

— cărbunele va fi resursa dominantă în termocentralele electrice, iar după anul 1990 va fi utilizat pe scară largă industrială pentru gazificare;

— energia nucleară va cunoaște o amplă extindere în deceniul '90;

— din motive de independență economică, o serie de țări mari consumatoare de energie, lipsite de resurse proprii de hidrocarburi, vor trece la dezvoltarea industriei de combustibili sintetici din cărbuni sau șisturi bituminoase, pînă la sfîrșitul acestui secol.

În ceea ce privește rafinăriile de țiței, acestea vor suferi modificări substanțiale de profil, în sensul scăderii ponderii fracțiunilor grele în favoarea celor ușoare. Această tendință va duce la închiderea rafinăriilor mici și la completarea celor mari cu noi instalații de cracare catalitică, hidrocracare și cocsare.

În general, noile rafinării trebuie astfel concepute încît să asigure o mare flexibilitate în ceea ce privește sortimentele produse, accentul punîndu-se pe obținerea unor cantități cît mai mari de produse albe.

Producția mondială de produse chimice, care este estimată în prezent la 450 mrd. dolari/an, se apreciază că va crește pînă la sfîrșitul acestui deceniu cu un indice mediu anual de 5%.

Industria materialelor plastice se apreciază că va cunoaște un indice mediu anual de creștere de 6%, ca urmare a folosirii acestora în numeroase ramuri industriale, inclusiv în industria construcțiilor de mașini și cea a autovehiculelor. Un alt factor care va duce la creșterea consumului de materiale plastice îl constituie o mai largă utilizare a acestora în țările slab dezvoltate ca materiale de construcții și instalații, precum și sub formă de bunuri de consum. Totodată se prevede și o creștere a consumului de materiale plastice în industria ambalajelor. Principalele grupe de materiale plastice la care se întrevăd creșteri de producție, sînt: polietilenele, policlorura de vinil, polipropilena și policarbonații.

Producția de produse agrochimice se prevede a cunoaște o creștere importantă datorită necesității obiective de a asigura omenirii hrana necesară. Dintre acestea, antidăunătorii vor cunoaște, paralel cu creșterea producției, și o diversificare a sortimentelor, impusă atît de utilizarea lor în noi zone geografice unde nu au fost încă folosite, cît și de adaptarea biologică a dăunătorilor la acțiunea acestora, fapt ce a dus la reducerea eficienței lor. Studiul de prognoză menționat subliniază faptul că pînă la sfîrșitul acestui secol

în dezvoltarea industriei chimice va interveni și un amplu proces de reamplasare geografică a acesteia. Astfel, autorii susțin că peste 60% din unele instalații chimice ce se vor construi în viitorii 18 ani vor fi amplasate în alte zone geografice decît S.U.A., Japonia și Europa de vest. Astfel, țările producătoare de țiței își vor spori eforturile actuale de investiții pentru construirea unei industrii chimice a cărei producție să fie cu preponderență destinată exportului, situație în care țările industrializate ce dețin o bogată experiență în industria chimică vor trebui să-și reprofileze propria lor industrie fie pe noi tehnologii, fie pe o producție cu produse cu un înalt grad de complexitate.

Oricum, în anii care urmează se întrevede o concurență serioasă pe piața mondială între țările deținătoare de țiței, care își dezvoltă în prezent o industrie petrochimică puternică, și țările vest-europene importatoare de țiței, dar deținătoare de capacități de producție excedentare în industria petrochimică.

La un colocviu ținut în anul 1981 la Amsterdam s-a emis părerea că în anii care urmează numărul marilor companii capitaliste profilate pe industria prelucrării țițeiului se va reduce, datorită concurenței ce va interveni, supraviețuind acele companii care vor deține tehnologii deosebit de eficiente. Datorită acestei previziuni, în ultimii ani, activitatea de cercetare-dezvoltare s-a extins la companiile chimice capitaliste, care cheltuiesc în prezent între 2,5 și 4,5% din volumul anual al vînzărilor în acest scop. Companiile vest-germane cheltuiesc, în general, pentru cercetare și dezvoltare, mai mult decît cele nord-americane întrucît se profilează în mai mare măsură pe linia unor noi produse chimice speciale.

Această activitate, de o amploare neîntîlnită pînă acum, permite să se întrevadă că pînă la sfîrșitul acestui secol vor apărea modificări radicale în ceea ce privește baza de materii prime pentru industria chimică, cărbunele, alături de materiile prime vegetale, considerîndu-se că va ocupa o pondere importantă. De asemenea, un rol deosebit de important îl va avea gazul de sinteză, instalațiile pentru obținerea acestuia din cărbuni urmînd a fi integrate în cadrul marilor complexe petrochimice.

Întreprinderile de engineering își vor profila activitatea în următoarele direcții:

— explorarea și exploatarea de țiței, șisturi bituminoase, gaze naturale, cărbuni și biomasă;

— elaborarea de noi tehnologii pentru prelucrarea optimă a unor resurse energetice solide, ca: cărbuni, șisturi bituminoase, deșeuri din prelucrarea biomasei etc.;

— punerea la punct a unor noi metode și echipamente pentru reducerea poluării atmosferei și a apelor;

— găsirea unor soluții corespunzătoare pentru depozitarea deșeurilor solide;

— elaborarea de studii de fezabilitate pentru dezvoltarea industriei chimice în țările în curs de dezvoltare, folosind criterii adecvate acestora, și nu cele uzual utilizate în țările industrializate;

— dezvoltarea unor tehnologii cu consumuri reduse de energie;

— realizarea unor soluții constructive pentru construcția și montajul noilor instalații adaptate condițiilor specifice țărilor în curs de dezvoltare și care să nu necesite multă manoperă calificată.

(Hydroc. Proc. 2, 1982).

M.L

Unele tendințe pe piața îngrășămintelor chimice

Pe piața vest-europeană prețul mediu al amoniacului, exprimat în $/t, în condiția de livrare f.o.b., a cunoscut următoarea evoluție:

1980		1981		1982	
ianuarie:	165	ianuarie:	165	ianuarie:	185
august:	160	aprilie:	200		
octombrie:	155	mai:	190		
decembrie:	160	iulie:	200		
		octombrie:	185		

În primăvara anului 1982, prețurile de contractare variau pe piața vest-europeană între 175 și 190 $/t. În aceeași perioadă, pe piața S.U.A., în aceleași condiții de livrare, prețul amoniacului varia între 155 și 160 $/t. În Trinidad s-au contractat, în primăvara anului 1982, 20 000 t amoniac, la prețul de 145 $/t f.o.b., iar Brazilia a oferit amoniacul la 130 $/t f.o.b.

În ceea ce privește prețul ureei, acesta a avut o evoluție și mai defavorabilă. Pe piața vest-europeană, evoluția prețului ureei granulate, ambalată în saci, livrată în condiții f.o.b. a fost, în $/t, următoarea:

1980		1981		1982	
ianuarie:	215	ianuarie:	235	ianuarie:	170
august:	220	mai:	235		
octombrie:	225	iulie:	215		
decembrie:	232	octombrie:	175		
		decembrie:	180		

În general, în primul trimestru al anului, cerințele fiind mici, s-a oferit ureea și la prețuri mai reduse, respectiv la 150 $/t, deși acesta nu acoperă cheltuielile de producție. Sulfatul de amoniu a cunoscut următoarea evoluție a prețurilor pe piața vest-europeană, în condiții de livrare f.o.b., în vrac, în $/t:

1980		1981		1982	
ianuarie:	90	ianuarie:	103	ianuarie	53
septembrie:	95	iulie:	103		
octombrie:	100	august:	96		
decembrie:	100	decembrie:	45		

Pe piața nord-americană, prețurile sulfatului de amoniu sînt mai mari cu 10—15 $/t, în aceleași condiții de livrare. Din cele trei exemple citate, se constată o scădere a cererii de îngrășăminte cu azot, ceea ce a dus la scăderea prețurilor de vînzare într-un ritm neîntîlnit pînă acum.

În ceea ce privește prețul sulfului, el continuă să se mențină în primăvara anului 1982 la nivelul trimestrului II/1981, cînd a marcat o ușoară scădere față de primul semestru. Astfel, Canada a contractat sulful cu beneficiarii din Nordul Africii, din Europa și din America de Sud la 110 $/t f.o.b. Vancouver, iar Franța și Polonia au oferit sulful lichid exterminal la 146 $/t. În țările Orientului Mijlociu, sulful s-a oferit în vrac, în condiții f.o.b., la 124—127 $/t. Deși și sulful este un produs la a cărui preparare se consumă multă energie, nu se întrevede o creștere a prețului acestuia în viitorul apropiat.

O lipsă de desfacere se resimte și pe piața îngrășămintelor fosfatice. Conform datelor unui institut de specialitate din S.U.A., în semestrul al doilea al anului 1981, scăderea consumului mondial de roci fosfatice a fost de 28%, iar de îngrășăminte fosfatice de 25%, față de aceeași perioadă a anului anterior.

Pentru fosfatul diamonic în vrac, evoluția prețului — în $/t, în condiția de livrare f.o.b. S.U.A. — zona golfului, a fost următoarea:

1980		1981		1982	
ianuarie:	200	ianuarie:	220	ianuarie:	207
august:	200	martie:	195		
octombrie:	190	iulie:	170		
noiembrie:	200	iulie:	170		
decembrie	200	august:	176		
		decembrie:	205		

Contractele încheiate în cursul lunii martie 1982 au variat între 198 și 205 $/t f.o.b., majoritatea cantităților contractate fiind la un preț de sub 205 $/t.

Evoluția prețului fosfatului diamonic manifestă o oarecare tendință de stabilitate față de anul 1980, în timp ce, pe aceeași piață, prețul acidului fosforic, în aceeași perioadă, a manifestat o tendință de scădere destul de accentuată. Astfel, prețul tonei de P_2O_5 din acidul fosforic a evoluat, în condiții f.o.b. — S.U.A., zona golfului, după cum urmează:

1980		1981		1982	
ianuarie:	372	ianuarie:	360	ianuarie:	310
septembrie:	360	mai:	360	februarie:	320
octombrie:	360	iulie:	340		
decembrie:	360	septembrie:	305		
		decembrie:	310		

Cererile de acid fosforic din primăvara anului 1982 fiind relativ reduse, nu se întrevede o creștere a prețului acestuia la nivelul anului 1980.

Prețul de livrare al superfosfatului-triplu, în $/t, în S.U.A., în zona golfului, în condiția de livrare f.o.b., a evoluat după cum urmează:

1980		1981		1982	
ianuarie:	178	ianuarie:	185	ianuarie:	152
septembrie:	170	februarie:	185	februarie:	155
octombrie:	170	mai:	160		
decembrie:	175	septembrie:	140		
		decembrie:	145		

Prețurile pe piața vest-europeană sînt cu circa 10% mai mari și au cunoscut aceeași evoluție.

Cereri foarte reduse se manifestă și pe piața sărurilor de potasiu. În America de Nord, prețul clorurii de potasiu, în dolari/t, în condiția de livrare f.o.b., a evoluat după cum urmează:

1980		1981		1982	
ianuarie:	112	ianuarie:	118	ianuarie:	90
septembrie:	112	martie:	115	februarie:	92
octombrie:	115	iulie:	100		
decembrie:	118	noiembrie:	90		
		decembrie:	90		

În ianuarie 1982, R. D. Germană a contractat cu Peru clorura de potasiu, în condiția f.o.b. Hamburg, cu 80,04 $/t, iar în prezent, majoritatea furnizorilor, din lipsă de cereri, oferă clorura de potasiu la sub 92 $/t.

O evoluție ceva mai stabilă a prețurilor au cunoscut-o îngrășămintele complexe. Cifrele ce urmează indică evoluția prețului pe piața vest-europeană, la îngrășăminte, în condiția de livrare f.o.b., pentru produsul N: P_2O_5: K_2O = 15—15—15:

1980		1981		1982	
ianuarie:	200	ianuarie:	218	ianuarie:	180
septembrie:	200	martie:	215	februarie:	182
noiembrie:	215	iulie:	200		
decembrie:	220	decembrie:	150		

În primăvara acestui an, un îngrășămînt complex de tipul 14—14—14 a fost oferit la 161 $/t f.o.b. Europa de vest. Aceste evoluții de prețuri, determinate de evoluția consumului de îngrășăminte, și nu de costul acestora, reflectă instabilitatea economiei țărilor capitaliste, în care agricultorii sînt frînați în folosirea îngrășămintelor chimice la nivelul necesarului real de prețurile pe care le pot obține pentru produsele agroalimentare. Cu toate acestea prognozele pe termen mai lung pentru îngrășăminte duc la concluzii optimiste în ceea ce privește evoluția producției acestora. Astfel, o companie de specialitate din S.U.A. a efectuat un studiu cu privire la evoluția consumului celor trei acizi destinați fabricării de îngrășăminte (acidul sulfuric, acidul azotic și acidul fosforic), din care rezultă că în Europa consumul acestora va crește cu circa 30% în perioada 1980—1990. Autorii studiului atrag, însă, atenția că această dezvoltare este condiționată de evoluția economică generală a țărilor europene, precum și de presiunea prețurilor îngrășămintelor în costurile cerealelor. În cazul acidului sulfuric, în ultimii ani, producătorii au întîmpinat dificultăți determinate de restricțiile privind emisiunile de bioxid de sulf în atmosferă, fiind obligați să facă investiții suplimentare pentru menținerea în funcțiune a instalațiilor. Din acest motiv, precum și din altele tot de ordin economic, studiul întrevede că pînă la sfîrșitul acestui deceniu consumul de acid sulfuric în industria de îngrășăminte se va reduce, producția totală de acid sulfuric din Europa urmînd a crește cu 9% în anul 1985 și cu 12% pînă în anul 1990, ca urmare a creșterii utilizării lui în industria chimică.

În ceea ce privește acidul fosforic, cu toate că în țările vest-europene există un substanțial excedent de capacitate de producție și cu toate că în prezent consumul de îngrășăminte fosfatice este staționar, se apreciază că pînă în anul 1985 consumul de acid fosforic va crește cu 20% față de anul 1980, iar în anul 1990 cu 30% față de același an de referință. Acest indice ar fi fost și mai mare dacă în majoritatea țărilor industrializate nu s-ar fi interzis sau restrîns consumul de fosfați în industria detergenților.

Dintre cei trei acizi analizați în studiu, acidul azotic se bucură de cea mai favorabilă prognoză în sensul că pînă în anul 1985 se prevede o creștere de 21,7% și, respectiv, de 38% pînă în anul 1990, în comparație cu anul 1980.

(Fert. Intern. mart. 1982)

M.L.

Tendințe în producția de vitamine

Deși alimentația rațională implică asigurarea organismului uman cu vitaminele necesare direct din hrana pe care o consumă și cu toate că în ultimii ani s-au formulat în străinătate numeroase critici cu privire la vitaminizarea artificială a alimentelor, consumul de vitamine este în continuă creștere în țările industrializate. Este, de asemenea, interesant de semnalat că în aceste țări administrarea lor sub formă de medicamente de uz uman nu prezintă în tonaj mai mult de 30% din consumul total de vitamine, marele consumator de vitamine fiind animalele, care, ca tonaj, preiau peste 50% din consumul total. O prognoză a distribuției consumului de vitamine în S.U.A. în perioada 1980—1985 este redată în tabelul 1, cu mențiunea că valorile sînt exprimate în prețuri 1980 și pentru anul 1985.

Din examinarea acestui tabel rezultă că în perioada 1981—1985 cel mai mare indice mediu anual de creștere a consumului de vitamine îl prezintă industria cosmetică (14,3%), este foarte acestui sector în consumul total de vitamine dar ponderea mică.

Dintre consumatorii principali, medicamentele de uz uman continuă să rămînă consumatorul cu indicele mediu anual de creştere cel mai dinamic (10,2%).
Interesantă este, de asemenea, repartiţia consumului de vitamine pe produse în S.U.A. în perioada 1978—1985, redată în tabelul 2, cu menţiunea că valorile sînt exprimate în preţuri 1980 şi că consumurile indicate reprezintă necesarul total pentru toţi destinatorii indicaţi în tabelul 1.
Din examinarea acestui tabel rezultă că din punctul de vedere al tonajului, primul loc îl ocupă clorura de colină, a cărei principală utilizare este furajarea animalelor tinere. Dintre vitaminele de uz uman, ponderea cea mai mare o are vitamina C care va cunoaşte, conform prognozei aminite, şi indicele cel mai mare de creştere a consumului, şi anume de 8,9% anual în perioada 1981—1985. Un indice, de asemenea, important de creştere a consumului anual îl deţine şi vitamina B6 (8,1%), urmat de vitamina B1 (7,3% creştere anuală) şi de vitamina E, (7,2% indice de creştere mediu anual). Pentru celelalte vitamine se prevăd creşteri medii anuale între 2 şi 5%).

Chem. Ind. nr. 2, 1982 M.L.

Industria chimică din S.U.A. se resimte din cauza recesiunii

Dintr-o analiză efectuată la începutul acestui an de Asociaţia industriei chimice din S.U.A. (CMA) rezultă că industria chimică din această ţară este puternic influenţată de recesiunea economică prin care trece întreaga economie din S.U.A. Multe concerne şi-au redus producţia din lipsă de pieţe de desfacere, fapt ce afectează negativ atît costurile, cît şi beneficiile. Astfel, concernul Dow Chemical a folosit capacităţile de producţie pentru clor, sodă, clorură de vinil şi polistiren la sub 70% din capacităţile nominale ale

Tabelul 1

Destinaţia vitaminelor	1981		1985	
	t	mil. $	t	mil. $
Medicamente de uz uman	18 000	282,6	29 300	454,3
Adaos în furaje	32 300	184,9	36 490	206,15
— pentru vitaminizarea alimentelor	5 700	63,2	6 895	76,6
— pentru animale de casă	6 050	15,05	7 185	17,9
Adaos în produse cosmetice	20	0,57	39	1,08
Medicamente de uz veterinar	5,8	0,12	6,7	0,14
Total consum vitamine	62076	546,46	79915	756,17

Tabelul 2

Vitamine	1978		1980		1985	
	t	mil $	t	mil- $	t	mil $
Vitamina A	3 400	55,2	3 600	58,8	4 200	69,2
Vitamina D	3 600	13,6	3 800	14,4	4 200	16,6
Vitamina C	14 800	147,7	18 100	180,8	27 400	274,7
Vitamina E (naturală şi sintetică)	3 000	123,4	3 500	148,1	5 000	214,8
Vitamina B_1	220	6,8	250	7,8	360	11,1
Vitamina B_2	430	20,4	480	22,6	610	29,4
Vitamina B_6	180	7,7	210	9,0	310	13,2
Vitamina B_{12}	1,3	11,5	1,45	13,2	1,91	19,2
Clorură de colină	2 3500	33,1	24 900	34,9	28 500	40,0
Pantotenat de calciu	1 400	17,6	1 500	18,7	1 700	21,2
Vitamina PP	4 800	24,6	5 300	27,2	6 700	34,6
Acid folic	20	2,8	22	3,0	24	3,6
Biotină	0,8	6,7	0,85	7,1	0,98	8,2
Vitamina K	29	0,4	30	0,5	30	0,5

Tabelul 3

	1976	1977	1978	1979	1980	1981	81/80, %
Valoarea totală a prod., mrd. $	104,1	113,9	126,4	149,2	162,4	184,8	13,8
Valoarea totală a desfacerii, mrd. $	101,8	112,4	126,0	142,8	158,1	173,6	9,2
Beneficiu (incl. inflaţia), mrd. $	7,6	8,1	9,1	10,8	11,2	11,7	4,5
Rentabilitatea (inclusiv inflaţia), %	7,5	7,2	7,2	7,6	7,1	6,8	
Rentabilitatea fără infl. inflaţiei, %	8,6	8,3	8,4	8,6	8,2	4,6	
Volumul investiţiilor, mrd. $	8,10	8,12	8,42	10,69	12,60	12,65	0,4
Indicele de preţuri al produselor chimice (1967 = 100)	187,2	192,8	198,2	222,3	260,3	288,4	10,8
Mii lucrători	1034	1057	1096	1109	1107	1108	0,1
Cîştigulm ediu săptăminal, $	245	266	294	318	344	377	9,6
Cheltuieli pentru cercetare şi dezvoltare, mrd. $	2,75	2,97	3,5	4,04	4,62	5,32	15,2
Indicele de utilizare a capacităţi, %	80	78	80	83	79	77	

instalațiilor pe care le deține. Exportul de produse chimice al Statelor Unite a scăzut, de asemenea, excedentul dintre export și import scăzînd de al 12,16 mrd. dolari în 1980, la 11,06 mrd. dolari in 1981

În tabelul 3 se indică, în mrd. dolari sau în procente, principalii indicatori ai industriei chimice din S.U.A. în perioada 1976–1981.

Din examinarea acestor indicatori se desprind următoarele aspecte privind evoluția industriei chimice din S.U.A. în anul 1981:

— În timp ce indicele mediu de prețuri ale produselor chimice a crescut în anul 1981, față de anul 1980, cu 10,8%, valoarea desfacerii producției a crescut cu numai 9,2%, în aceeași pierioadă, fapt ce duce în mod inerent la concluzia că în anul 1981 producția fizică a scăzut în raport cu anul 1980.

— Rentabilitatea din industria chimică, fără influența inflației, a scăzut cu peste 40%, respectiv de la 8,2% în 1980, la 4,6% în anul 1981.

— Deși cîștigul mediu săptămînal a crescut în 1981, cu 9,6%, în fapt este mai mic decît cel realizat în 1980, dacă se ține seamă că indicele mediu de prețuri ale produselor chimice a crescut cu 10,6%, față de anul 1980.

— Indicele de utilizare a capacităților de producție este în continuă scădere, el nefiind depășit decît de același indice din anul 1975, care a fost de 74%.

Scăderea producției fizice, a beneficiului și a indicelui de utilizare a capacităților de producție a generat creșterea cheltuielilor pentru cercetare și dezvoltare, cu 15,2%, aceasta constituind o pîrghie care încearcă, prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și de utilități la actualele tehnologii și prin elaborarea unor tehnologii noi mai ieftine, să redreseze măcar parțial actuala situație.

Chem. Ind. nr. 2, 1981

M.L.

• tehnico-științifice

Tendințe în recuperarea și regenerarea lubrifianților

Pe măsura dezvoltării industriei și transporturilor (mai ales a celor rutiere) problema lubrifianților uzați a căpătat noi dimensiuni, atît din punct de vedere ecologic, cît și economic. Uleiurile folosite nu trebuie în nici un caz evacuate prin rețelele de canalizare, întrucît ele formează în rîuri o peliculă care modifică fauna și flora acestora și împiedică folosirea apei pentru alimentație sau irigații.

Ca urmare, prima măsură ce s-a impus în țările industrializate a fost colectarea lor în recipienți special destinați acestui scop. Și dacă în întreprinderile consumatoare de lubrifianți acest lucru este relativ simplu de realizat, colectarea uleiurilor folosite de autovehicule este o problemă mai dificilă, întrucît trebuie antrenați în această acțiune zeci de milioane de conducători auto. În S.U.A., de exemplu, se face o largă propagandă prin radio și televiziune pentru a determina pe posesorii de autovehicule să evacuaze uleiul uzat la stațiile de alimentare cu carburanți, care și-au amenajat rezervoare adecvate acestui scop. Pentru a stimula și mai mult această acțiune, celor care evacuează uleiul în instalațiile de colectare li se plătește pentru uleiul uzat un preț de 50 cenți/galon. Această acțiune este condusă de un organism special înființat, și anume Asociația națională a coordonatorilor pentru recuperarea uleiurilor, denumită prescurtat NAORC, care funcționează de 3 ani.

Odată organizată colectarea, problema cea mai acută devine alegerea celui mai adecvat procedeu pentru valorificarea uleiurilor colectate. Pe această linie, organismul de standardizare din S.U.A., ASTM, definește următoarele căi de valorificare:

— reciclarea, care constă din prelucrarea uleiurilor uzate în vederea obținerii unor produse utile;

— regenerarea, care constă din purificarea uleiurilor uzate pentru eliminarea impurităților insolubile și ouținerea unor uleiuri ce pot fi refolosite. Printre operațiile de regenerare figurează decantarea, încălzirea, deshidratarea, filtrarea și centrifugarea uleiurilor uzate;

— rerafinarea, care constă din operații ce permit obținerea unor noi lubrifianți sau a altor produse petroliere. În procesul de rerafinare se includ următoarele operații: distilări, hidrotratări, spălări cu acizi sau alcalii, extracții cu solvenți, precum și purificări cu substanțe absorbante sau cu ajutorul altor produse chimice.

Din cele trei grupe de valorificare descrise, cea mai simplă este reciclarea, care de fapt constă în arderea uleiurilor uzate pentru valorificarea căldurii.

Această metodă este într-adevăr simplă, dar nu și cea mai economică, fapt pentru care aplicarea ei trebuie acceptată, în cazuri izolate. Celelalte două căi de valorificare, deși mai costisitoare, trebuie preferate, întrucît duc în mod nemijlocit la o reducere a consumului de țiței. Și dacă prima este mai ușor acceptată, întrucît implică un număr de prelucrări mai redus și utilaje uzuale, a doua cale, respectiv rerafinarea, deși implică instalații speciale și, respectiv, investiții noi, ea este pe departe, cea mai rațională cale de valorificare a uleiurilor uzate.

În prezent, cu toate eforturile depuse în S.U.A., rerafinarea uleiurilor uzate regenerează numai circa 4% din cantitatea de uleiuri folosită în industrie și în transporturi, cantitate cu totul nesemnificativă. Pentru stimularea extinderii proceselor de rerafinare, autoritățile nordamericane (NBS și ASTM) au luat o serie de măsuri privind stimularea extinderii procedeelor de rerafinare, printre acestea figurînd chiar și creditele financiare.

În procesele de rerafinare un accent deosebit se pune pe asigurarea menținerii calității uleiurilor, în comparație cu cele provenite direct din prelucrarea țițeiului. Pentru asigurarea acestei exigențe produsele rezultate din rerafinare se amestecă cu uleiuri regenerate în proporție ce diferă în funcție de proprietățile celor doi componenți, astfel ca în final să se ajungă la un produs finit de calitate corespunzătoare. Pentru promovarea acestor metode la astfel de uleiuri, s-au aplicat reduceri sau chiar scutiri de impozite, iar noile mărci de uleiuri regenerate astfel sînt recomandate de fabricanții de mașini pentru a fi folosite parelel cu uleiurile neregenerate.

Problema rerafinării uleiurilor are în S.U.A. mai multe implicații. Astfel, tratamentul cu acid sulfuric și cu bentonită, larg răspîndit pe plan mondial pentru rafinarea uleiurilor, nu poate fi utilizat, ca urmare a restricțiilor guvernamentale cu privire la evacuarea șlamurilor acide, așa încît a apărut necesitatea introducerii unor noi tehnologii. Pe această linie, compania Phillips Petroleum a pus la punct un nou procedeu de rerafinare, care constă dintr-o demetalizare urmată de filtrare cu argile adsorbante și apoi de o hidrogenare, procedeu ce permite obținerea unor reziduuri minime și netoxice. O altă companie (RTI) a anunțat recent construcția unei noi instalații de rerafinare în California, bazată pe distilări atmosferice și în vid, urmate de rafinarea cu argile adsorbante.

O a treia companie (KTI) construiește în Grecia o instalație de rerafinare, care constă dintr-o distilare în film, urmată de hidrogenare.

Departamentul energiei din S.U.A. a experimentat într-o instalație-pilot un nou procedeu de rerafinare, care constă dintr-o extracție cu solvent, urmată de distilare și hidrogenare.

În general, toate procedeele noi sînt axate pe obținerea de lubrifianți cu randamente cît mai mari și cu reziduuri cît mai puține și lipsite de toxicitate. Implicațiile pe care le aduc procedeele de rerafinare nu trebuie să ducă la con-

cluzia că valorificarea uleiurilor prin ardere este total lipsită de implicaţii. Uleiurile uzate pot conţine ca impurităţi compuşi cu plumb şi alte metale grele, halogenuri acide, oxizi de sulf, precum şi bifenili policloruraţi, care se răspîndesc în atmosferă împreună cu gazele de ardere, situaţie care impune luarea unor măsuri corespunzătoare pentru a nu depăşi în gazele de ardere limitele maxime admise de noxe.

Datorită acestor implicaţii, se promovează ideea răspîndirii pe scară tot mai mare a unor lubrifianţi sintetici pe bază de polialfaofeline, care prezintă viscozitate mai redusă şi volatilităţi mai mici, respectiv calităţi superioare, ce permit o durată de utilizare mai îndelungată decît lubrifianţii uzuali.

Ca urmare a acestor calităţi, se apreciază că, în S.U.A., consumul de lubrifianţi pe bază de polialfaolefine va creşte în actualul deceniu cu un indice mediu anual de 12%, în timp ce indicele mediu anual de creştere a consumului de lubrifianţi convenţionali se situează sub 1%. Trebuie subliniat faptul că deşi costul uleiurilor sintetice pe bază de polialfaolefine este de 4—5 ori mai mare decît al uleiurilor convenţionale, ele sînt mai eficiente pentru consumatori, datorită perioadei mult mai mari de utilizare.

Polialfaolefinele sînt obţinute prin polimerizarea alfaolefinelor liniare de tip C 10, urmată de trecerea polimerului într-o izoparafină de înaltă puritate, prin hidrogenare. Ca materie primă se foloseşte etilena. Polimerul obţinut prezintă proprietăţi superioare uleiurilor convenţionale, atît la temperaturi joase, cît şi la temperaturi ridicate, este rezistent la hidroliză, este compatibil cu aditivi şi alţi agenţi chimici şi nu prezintă toxicitate.

Toate aceste avantaje permit să se întrevadă o rapidă extindere a utilizării acestor uleiuri atît în industrie, cît şi în transporturi, ceea ce va constitui, de fapt, reducerea consumului de ţiţei. Oricum, problema regenerării uleiurilor convenţionale rămîne deosebit de actuală pentru cel puţin un deceniu.

Hydroc. Proc. 2 1982

M.L.

O analiză comparativă a procedeelor de lichefiere a cărbunilor

Necesitatea înlocuirii ţiţeiului cu o altă sursă de materii prime pentru hidrocarburi a generat, în ultimul deceniu, o amplă activitate de cercetare pe linia lichefierii cărbunilor, elaborîndu-se un număr relativ mare de procedee. Ele au avut ca scop principal obţinerea de combustibili lichizi, necesari mijloacelor de transport, precum şi de hidrocarburi pentru industria chimică.

În prezent, toate procedeele de lichefiere a cărbunilor se pot grupa în următoarele două grupe:

— procedeele de lichefiere directă (SRC II, EDS şi H-Coal), care permit prin hidrogenarea directă a cărbunelui obţinerea de combustibili lichizi — procedeele de lichefiere indirectă (procedeul Lurgi de gazificare cu sau fără sinteză Fischer Tropsch, procedeul Shell-Koppers şi procedeul Mobil MT 6), care constau dintr-o gazificare iniţială a cărbunelui, urmată de prelucrarea chimică a gazelor obţinute în combustibili lichizi.

Pentru aducerea procedeelor în situaţia de a fi comparabile, procedeul de lichefiere directă SRC II a fost completat cu instalaţii de reformare şi hidrotratare care să prelucreze fracţiunile grele în motorină şi benzină. În acelaşi timp, procedeul Lurgi de gazificare a fost completat cu instalaţii de sinteză a metanolului şi cu conversia acestuia prin procedeul Mobil MT 6, la obţinerea de benzine.

Pentru comparaţie, în analiză s-a ales un singur cărbune, care în stare uscată are următoarea compoziţie:

— carbon, %	70,5 . . . 69,3
— hidrogen, %	4,9 . . . 4,7
— oxigen, %	7,9 . . . 17,9
— azot, %	1,1 . . . 0,7
— sulf, %	3,6 . . . 0,4
— cenuşă, %	12 . . . 7

În analiza comparativă s-a mers pe ipoteza că fiecare instalaţie prelucrează zilnic 33 500 t cărbune uscat. Cantitatea de hidrocarburi obţinute zilnic în aceste condiţii este redată în tabelul 1. Din acest tabel rezultă că cele mai mari cantităţi de combustibili lichizi se obţin prin procedeul SRC II (atît pentru motoare, cît şi pentru calorifere). Dacă se urmăreşte obţinerea unor cantităţi maxime de fracţiuni albe (în special benzine), mai avantajos apare procedeul SK/MTG.

O comparaţie şi mai interesantă între cele patru procedee analizate este eficienţa energetică a acestora, respectiv cîtă energie se regăseşte (exprimată în procente) în produsele rezultate, din totalul energiei introduse în instalaţie (cea cuprinsă în cărbune, combustibil şi energie electrică). Randamentele energetice astfel exprimate sînt redate în tabelul 2.

Din examinarea acestor date, rezultă că procedeul SRC II prezintă cea mai bună eficienţă energetică. Această situaţie se datoreşte faptului că în procedeul de lichefiere directă moleculele de cărbuni sînt hidrogenate şi cracate în molecule mai mici, iar fracţiunile grele rezultate sînt hidrogenate şi reformate la produse albe, în timp ce în procedeele de lichefiere indirectă toate moleculele de cărbune sînt transformate în hidrogen, oxid de carbon şi metan, iar oxidul de carbon şi cu hidrogenul sînt recombinate pentru formarea de hidrocarburi lichide.

În ceea ce priveşte valoarea investiţiilor, exprimată în mil. $ 1980, pentru o instalaţie ce prelucrează zilnic 33500 t cărbuni pentru fiecare situaţia este redată în tabelul 3.

Din acest tabel rezultă că atît în valoare absolută, cît şi faţă de randamentul energetic, procedeul SRC II apare a fi mai avantajos. Acest procedeu, mai nou de altfel, nu este industrializat încă, în prezent fiind experimentat în faza-pilot, în timp ce procedeele Lurgi FT şi Lurgi MT 6 sînt experimentate industrial.

Din analiza efectuată se pot trage următoarele concluzii:

— lichefierea directă este mai eficientă şi produce mai multe produse pe dolar investit.

— randamentele superioare obţinute prin lichefiere sînt confirmate prin analize stoichiometrice şi termodinamice. Aceste concluzii nu trebuie să ducă la părerea că actualele procedee sînt „îngheţate" din punct de vedere tehnologic şi că nu sînt apte de noi îmbunătăţiri. Din cercetările în curs se apreciază, de exemplu, că procedeul Lurgi-FT va suferi în următorii ani îmbunătăţiri substanţiale care, printre altele, vor duce la reducerea investiţiei specifice. Oricum, cu toate progresele realizate, stadiul actual al tehnologiilor existente trebuie considerat doar ca un început, deceniul actual fiind perioada în care se apreciază că se vor aduce asemenea îmbunătăţiri, încît în deceniul '90 aceste procedee sau altele noi vor fi industrializate pe scară largă pentru ca transporturile rutiere şi aeriene să nu mai fie atît de dependente de ţiţei.

Hydroc Proc. 11/1981

M.L.

Un nou procedeu de obţinere a etilenei

Un nou procedeu pentru obţinerea etilenei din metan a fost pus la punct de Hydrocarbon Research Institute de la Universitatea din California.

Se utilizează metanul şi clorul ca materii prime, şi se obţine etilenă, ca produs principal, şi acid clorhidric, care este convertit la clor pentru reciclarea în sistem.

Acest procedeu pare să fie superior din punct de vedere tehnic şi economic în comparaţie cu procedeele convenţionale de producere a etilenei prin cracarea ţiţeiului sau etanului. O trăsătură principală a noului procedeu este utilizarea clorului ca materie primă reciclabilă. Deoarece cea mai mare parte a clorului este reciclată, nu este necesar să se situeze instalaţia aproape de una de producere a clorului prin electroliză. Un avantaj important îl prezintă şi faptul că conversia primară a metanului se poate realiza în apropiere de terenul de extragere a gazului. Procedeul prevede şi mijloace economice şi sigure de transport al gazului.

Noul procedeu produce, de asemenea, olefine superioare şi unele amestecuri, aproximativ 2—5%, şi are o utilizare totală de 70—75%. Nu este necesar

Tabelul 1

Produse	Procedeul			
	SCR II	Lurgi/MTG	SK/MTG	Lurgi FT
Benzină, motorină, combustibil pentru aviaţie, barili/zi	66 870	39 290	74 300	26 600
Combustibil greu pt. calorifere, barili/zi	12 450	—	—	1 040
Gaze lichefiate şi butan, barili/zi	—	6 700	15 710	3 000
Hidrocarburi uşoare, mii t/zi	2,8	—	—	—
Gaze combustibili, mii picioare cubice/zi	—	265	—	290

Tabelul 2

Produsele rezultate	Randamentul energetic, %			
	SRC II	Lurgi/MTG	SK/MTG	Lurgi FT
Benzine, motorină, combustibil pentru aviaţie	44	25	47	17
Combustibil greu pt. calorifere	9	—	—	1
Gaze lichefiate şi butan	—	3	8	1
Hidrocarburi uşoare	15	—	—	—
Gaze combustibili	—	33	—	37
Total hidrocarburi	68	61	55	56
Subproduse	2	1	1	2
Total produse	70	62	55	58

Tabelul 3

	Procedeul Produse			
	SRC II	Lurgi/MTG	SK/MTG	Lurgi FT
Total investiţie	2 400	2 670	2 640	2790
Investiţia specifică relativă raportată la randamentul energetic	1	1,4	1,5	1,5

nici un catalizator, se lucrează la 1700—2000°C şi la presiunea atmosferică.

European Chemical News, nr. 1018, febr. 1982, p. 21 L.B.

Fabricarea acidului azotic cu arc electric

Un procedeu îmbunătăţit cu arc electric a fost pus la punct pentru producerea oxizilor de azot şi, astfel, a acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, prin fixarea azotului din atmosferă. Producerea oxizilor de azot din aer utilizînd un arc electric a fost cunoscută încă de la începutul acestui secol, înainte de procedeul Haber, care domină în industria îngrăşămintelor cu azot. Întrucît, în noul procedeu, brevetat de Israeli Moshe Alamaro (S.U.A. 4287040, 1981), se utilizează o cantitate mică de oxid de azot pentru a însămînţa reacţia, cu ionizare intensificată, crescînd astfel randamentul de oxizi de azot, se îmbunătăţeşte substanţial economicitatea procesului.

Conform brevetului, sistemul de fixare a arcului electric cuprinde o combinare a pompelor şi compresoarelor pentru a furniza aer şi apă, un sistem de descărcare electrică şi un turn de adsorbţie. Utilizarea acestui sistem ca o instalaţie mobilă permite producerea acidului azotic şi a îngrăşămintelor în locul unde sînt necesare. Descentralizarea producţiei are o importanţă comercială mare, deoarece se economisesc cheltuielile de transport şi de distribuţie.

În procedeul cu arc electric, aerul este pompat în reactor, care produce arcuri electrice la viteze supersonice. Energia amestecului care iese din reactor este convertită în energie electrică, care este reciclată în camera cu plasmă. Randamentul energiei în acest procedeu este în funcţie de viteza gazelor din reactor. Instalaţii mici mobile de acid azotic vor permite să se producă îngrăşăminte, ca azotat de amoniu, la cerinţele locale.

European Chemical News, nr. 1018, febr. 1982, p. 22 L.B.

Un nou catalizator pentru oxiclorurarea etilenei

Societatea EUTECO Impianţi din Milano a preparat un nou catalizator cu strat fluidizat pentru oxiclorurarea etilenei şi obţinerea diclorurii de etilenă.

Catalizatorul constă din clorură de cupru pe suport de oxid de aluminiu. Principalul avantaj îl constituie lipsa oricărei tendinţe de lipire, chiar dacă s-a alimentat în reactor un exces de acid clorhidric. De asemenea, se obţine un randament mai mare, de 94—96% diclorură de etilenă pură.

Între timp, o secţie a societăţii Engelhard Corporation a comercializat un nou catalizator de cracare cu strat mobil, care are o rezistenţă la uzură îmbunătăţită, activitate catalitică mai mare, selectivitate şi stabilitate, un randament cu pînă la 5% mai mare şi o pierdere de catalizator redusă. Acest catalizator poate fi utilizat la toate motorinele în special cu materii prime mai grele şi impurificate.

European Chemical News, nr. 1018, febr. 1982, p. 22 L.B.

Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf în strat fluidizat

Straturile de catalizator fixe utilizate în instalaţiile de acid sulfuric convenţionale sînt sisteme adiabatice virtuale — căldura produsă în reacţia dintre bioxidul de sulf şi oxigen, pentru a se produce trioxidul de sulf, nu este substanţial pierdută, astfel încît creşte temperatura în masa de catalizator. De aceea, este necesar să se dividă masa de catalizator în cîteva straturi separate şi să se introducă între ele dispozitive pentru îndepărtarea căldurii. În schimb, dacă se utilizează un strat fluidizat, este posibil să se îndepărteze căldura foarte eficient şi să se menţină o temperatură optimă pentru realizarea reacţiei. Dezavantajul principal al acestui tip de reactor pentru instalaţiile de acid sulfuric a fost uzura catalizatorului.

Bayer AG a pus la punct un suport special de catalizator pentru fabricarea acidului sulfuric de contact, utilizat într-un reactor cu strat fluidizat.

Avantajele utilizării stratului fluidizat pentru oxidarea catalitică a bioxidului de sulf la fabricarea acidului sulfuric sînt: reducerea cheltuielilor de investiţii, îmbunătăţirea recuperării aburului şi, în consecinţă, economie de energie; de asemenea, permite utilizarea în fluxul de alimentare a concentraţiilor de SO_2 considerate în mod normal în afara limitelor admise, pentru operaţiile în reactorul cu strat fix şi chiar deschide posibilitatea producerii acidului sulfuric fără să se evacueze gaze reziduale, utilizîndu-se oxigen pur în loc de aer pentru arderea sulfului şi oxidînd bioxidul de sulf rezultat.

Sulphur nr. 158, ian-febr. 1982, p. 30

L.B.

cooperare-dezvoltare

Societatea Du Pont din Australia a planificat construirea unei instalaţii de azotat de amoniu de calitate exploziv la Toowoomba în Queensland. Instalaţia va intra în producţie în anul 1985 şi va produce 70 000 t/an azotat de amoniu.

European Chemical News, nr. 1014, ian. 1982, p. 29

L.B.

În Mexic, societatea Industrias Quimicas Priha Guadiana a brevetat procedeul Perstorp pentru fabricarea formaldehidei, care va fi utilizat în uzinele proprii pentru obţinerea răşinilor. Astfel, în Spania, va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an o instalaţie de 20 000 t/an formdehidă, care se va baza pe acest procedeu. Pe plan mondial, există aproximativ 30 instalaţii de formaldehidă care utilizează procedeul Perstorp, cu o capacitate totală de 1 mil. t/an. Avantajele acestui procedeu sînt: randament mare, consum scăzut de energie şi obţinerea formaldehidei cu concentraţii pînă la 55 — — 60% direct din turnul de absorbţie (cantităţi neglijabile de metanol rămas), nefiind necesară o distilare ulterioară.

European Chemical News, nr. 1014, ian. 1982, p. 29.

L.B.

Nigeria intenţionează să construiască un nou mare complex petrochimic, care va intra în funcţiune în anul 1986. Acesta va reprezenta a doua fază de dezvoltare petrochimică a Nigeriei şi va utiliza gaz natural sau alte materii prime pe bază de hidrocarburi, pentru a produce 300 000 t/an etilenă. Se vor mai produce 110 000 t/an polietilenă cu densitate joasă, 70 000t/an polietilenă cu densitate înaltă şi 60 000 t/an clorură de vinil monomer. De asemenea, complexul va mai cuprinde o instalaţie de PVC cu o capacitate de 145 000 t/an, o instalaţie de 30 000 t/an plastifianţi, o instalaţie de 90 000 t/an clor şi una de 102 000 t/an sodă caustică.

European Chemical News, nr. 1014, ian. 1982, p. 30

L.B.

În Spania, producţia de sulfat de sodiu anhidru este prevăzută să se dubleze în a doua jumătate a acestui an, ajungînd la 300 000 t/an. Instalaţiile de la Cerezo del Rio Tiron vor intra din nou în producţie la întreaga capacitate (au fost întrerupte în luna august 1981 din cauza unui incendiu), iar extinderea proiectată va mări capacitatea la 150 000 t/an la sfîrşitul acestui an.

Sulphur, nr. 158, ian-febr. 1982 p. 15.

L.B.

Societatea Lurgi din R. F. Germania va furniza societăţii Crown Zellerbach din S.U.A. o instalaţie pentru producerea a 5 000 t/an bioxid de clor. Instalaţia va fi construită la Camas, Washington, va intra în funcţiune la mijlocul anului 1983 şi va utiliza procedeul Munich. Produsul, o soluţie apoasă cu o concentraţie de 8 g/l bioxid de clor, va fi utilizat pentru înălbirea hîrtiei.

European Chemical News, nr. 1019, febr. 1982, p. 29.

L.B.

Instalaţia de acid fosforic a societăţii Rotem Fertilizer din Israel a intrat în funcţiune din septembrie 1981, şi în prezent produce 6 000 t/lună. Instalaţia utilizează rocă fosfatică de calitate inferioară de la mina Arad şi acid sulfuric de la instalaţia recent intrată în funcţiune, de 500 000 t/an, la Mishor Rotem. Costul total al complexului s-a ridicat la 75 mil. dolari. Anul acesta vor intra în funcţiune 2 instalaţii pentru producerea îngrăşămintelor fosfatice în stare solidă şi lichidă. Cea mai mare parte a produselor sînt destinate exportului.

Phosphorus and Potassium nr. 116, noiemb.-dec. 1981, p. 16

L.B.

Un complex de îngrăşăminte în valoare de 200 mil. dolari va fi construit în Imo State-Nigeria. Proiectul va fi efectuat în 3 faze. Prima fază, care va începe anul acesta, va consta din construcţia spaţiilor de depozitare, a instalaţiilor de amestecare şi producere a îngrăşămintelor NPK. Materiile prime pentru această instalaţie, care includ azotat de calciu şi amoniu, potasiu, TSP şi DAP, vor fi aduse din Anglia. Se vor produce diferite tipuri de îngrăşăminte NPK, care vor cuprinde 300 000 t/an 15 — 15 — 15 şi 100 000 t/an 20 — 20 — 0. Capacitatea de producţie totală va fi de 500 000 t/an NPK şi se prevede să intre în producţie în anul 1981. A doua fază va consta din instalaţiile de producere a superfosfatului simplu şi triplu. Acestea vor intra în funcţiune în anul 1984 şi vor produce 92 000 t/an produse granulate.

A treia fază implică construcţia unei instalaţii de acid fosforic şi a unei instalaţii de DAP, cu o capacitate de 300 000 t/an, care vor intra în funcţiune în anul 1985.

Phosphorus and Potassium, nr. 117, ian-febr. 1982, p. 14.

L.B.

Societatea Jordan Fertilizer Industry Co (JFIC) va construi un complex de îngrăşăminte, care va produce fosfat monoamoniacal şi fosfat diamoniacal, la Aqaba. Aproximativ toată producţia de la Aqaba va fi exportată. Complexul va intra în producţie în acest an.

Phosphorus and Potassium. nr. 117. ian-febr. 1982, p. 16.

L.B.

Societatea Industrial Quimica del Nalon S.A. din Spania va construi o nouă instalaţie de azotat de potasiu la Trubia. Iniţial instalaţia va avea o capacitate de 5 000 t/an şi ulterior aceasta va creşte la 10 000 t/an. Produsul obţinut va fi utilizat atît în agricultură, cît şi în industrie.

Phosphorus and Potassium, nr. 117, ian-febr. 1982, p. 16.

L.B.

O instalaţie de polietilenă liniară de densitate joasă va fi construită la Joffre, Alberta, de către societatea Fluor Canada, în valoare de 210 mil. dolari. Instalaţia va avea o capacitate de 270 000 t/an, va utiliza procedeul Unipol al lui Union Carbide şi va intra în funcţiune în anul 1984.

European Chemical News, nr. 1017. febr. 1982, p. 26.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Interacţiuni moleculare în amestecuri care conţin *n*-alchene şi *n*-alchine. În seriile omologe ale *n*-alchenelor şi *n*-alchinelor există relaţii liniare între unele constante fizice: densităţi, indici de refracţie, temperaturi de fierbere. Cercetările au arătat că poziţia legăturii nesaturate se manifestă similar asupra constantelor fizice. Astfel, s-a constatat că la *n*-octene şi *n*-octine izomere, izomerii 2 manifestă cele mai mari temperaturi de fierbere, densităţi şi indici de refracţie, pe cînd la izomerii 1, aceste constante au cele mai mici valori. Această poziţie de vîrf a izomerilor 2 se atribuie hiperconjugării care acţionează între radicalul alchil şi legătura nesaturată şi care scade cu lungimea radicalului. Se consideră că interacţiuni moleculare influenţează diferenţiat comportarea la asociere a diferiţilor izomeri ceea ce s-ar exprima prin semnul şi mărimea funcţiunilor termodinamice de exces. În continuarea cercetărilor pe *n*-octene şi *n*-octine au fost măsurate entalpiile de exces ale amestecurilor cu *n*-octan, toluen, eter dibutilic şi tetraclorură de carbon. Se încearcă să se obţină din diferenţele între entalpiile de exces indicaţii cu privire la capacitatea acceptor-donor a diferiţilor izomeri.

KUDRJAWZEWA, Ł., ELWELT, A., KUUS, M. şi EISEN, O., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 3, mart. 1982, p. 136—139.

E.B.

Relaţia dintre proprietăţile fizice ale alcanilor şi indicii de conexiune. Multe proprietăţi fizice ale alcanilor, cum este de exemplu punctul de fierbere, pot fi corelate cu numărul atomilor de carbon din moleculă. Cu toate acestea, punctele de fierbere a izomerilor alcanilor diferă, deşi au acelaşi număr de atomi de carbon. De aceea s-a luat în considerare gradul de ramificare a moleculei, denumit iniţial indice de ramificare, şi care ulterior a devenit indice de conexiune. Au fost elaborate scheme aditive pentru calculul volumelor şi a căldurilor de vaporizare molare ale alcanilor lichizi, pe baza incrementelor caracteristice cantităţii şi naturii atomilor de carbon (primari, secundari etc). De asemenea, aceste incremente depind şi de configuraţia sterică a moleculelor. În acest mod, pe baza corelaţiilor dintre proprietăţile fizice şi indicii de conexiune se pot estima proprietăţi ale alcanilor greu de determinat experimental.

EDWARD, J. T., Can. J. Chem., 60, nr. 4, 15 febr. 1982, p. 480—485.

I.B.

Studiul ESCA al structurii şi legăturii în unele molecule organice şi compuşi coordinativi conţinînd azot şi sulf. În articol se relatează despre folosirea unor energii de legătură ale electronilor N-1_s şi S-2_p determinate de autor şi de alţii pentru analiza structurii şi legăturii în compuşi cu N şi S în stări de oxidare predominant negative. Relaţia dintre deplasarea chimică a spectrelor fotoelectronice excitate prin raze X (ESCA) şi repartiţia densităţii electronilor, cît şi structura moleculară este prezentată cu ajutorul modelului potenţial. Se descrie utilizarea metodei la determinarea repartiţiei de sarcini în compuşi organici şi în complecşi metalici, pe baza unor lucrări selecţionate. Se discută numeroase exemple pentru stabilirea naturii coordinării prin liganzi, mai ales în chelaţi, şi a structurii compuşilor cu variante de structură alternative, cu scopul de a uşura evaluarea şanselor de reuşită la utilizarea metodei.

SZARGAN, R., Z. Chem; 22, nr. 3, mart. 1982, p. 86—96.

A.W.

Date termice şi termodinamice ale perhidrofenantrenilor. Există cinci stereoizomeri perhidrofenantrenici, care au posibilitatea de a trece dintr-o formă în alta conform schemei: csc → cac → cat → cst → tat. Au fost determinate căldurile de topire şi capacităţile calorice, între — 80 şi 130°C, a trei dintre cei mai stabili izomeri perhidrofenantrenici (cat, cst, tat). Din aceste date, cu ajutorul valorilor entalpiei la 25°C şi a energiei libere la 328°C, au fost determinate proprietăţile termice ale unor izomeri (entalpia, entropia, energia liberă standard) şi constantele de echilibru ale transformărilor cat ⇌ cst şi cst ⇌ tat, în intervalul de temperatură — 30— 360°C. Pe baza acestor rezultate s-a determinat gradul de avansare a reacţiilor cat → cst → tat.

NUZZI, M., Riv. dei Comb., 36, nr. 2, febr. 1982, p. 41—50.

I.B.

Tratarea cantitativă a variaţiei coeficientului mediu de activitate a ionilor în soluţii de electroliţi tari cu gradul de diluţie. Ecuaţia variaţiei coeficientului mediu de activitate a ionilor cu concentraţia electrolitului din soluţie, dedusă pe baza teoriei Debye-Hückel a electroliţilor tari, a fost testată pentru diferiţi electroliţi din literatură, constatîndu-se că se obţin rezultate destul de precise pe un domeniu larg de concentraţii. Expresia dedusă de Debye-Hückel era asemănătoare cu cea obţinută prin aplicarea teoriei lui Boltzman. Din diametrul ionic efectiv se pot calcula valorile de hidratare a ionilor electroliţilor testaţi. În acest mod s-a observat că ordinul de hidratare calculat al cationilor concordă cu cel înregistrat de alţi autori. Diametrul ionic efectiv al clorurii de cesiu era cu 0,74 Å mai mare decît suma razelor ionice ale ionilor Cs^+ şi Cl^-.

GHOSH, B. N., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 11, noiem. 1981, p. 1040—1043.

I.B.

Dizolvarea clorurii cuproase formate prin oxidarea electrochimică a cuprului. A fost studiată dizolvarea clorurii cuproase formate prin oxidarea electrochimică a cuprului imersat într-o soluţie apoasă de clorură de litiu. Concentraţia clorurii de litiu a fost variată între $2{,}36.10^{-2}$ şi $16{,}5.10^{-2}$M, iar *p*H-ul a fost menţinut între 3 şi 5. Produsul de coroziune care se acumulează la electrod constă din cristale de clorură cuproasă formate prin precipitare. Prezenţa acestui precipitat contribuie la o îmbogăţire locală a soluţiei, care ajunge la o stare apropiată de saturaţie. Această modificare se evidenţiază prin tensiunea de electrod caracteristică, de circa — 40 mV. Dizolvarea completă a clorurii cuproase coincide cu o scădere bruscă a tensiunii de electrod. Prin utilizarea unui electrod sub formă de disc în mişcare s-a evidenţiat faptul că procesul de dizolvare este dirijat de difuziunea unei specii ionice în faza lichidă, datele experimentale sugerînd ca specie ionică difuzantă ionul $CuCl_2^-$.

BROSSARD, R. L., Can. J. Chem., 60, nr. 5, 1 mart. 1982, p. 616—623.

I.B.

Studiul caracteristicilor de evaporare a iodurii de sodiu prin spectrometrie de masă la înaltă temperatură. S-a utilizat metoda spectrometriei de masă cu celulă Knudsen la temperatură ridicată pentru studiul evaporării iodurii de sodiu solide în domeniul de temperatură de 750— 1200 K. S-a demonstrat că în vaporii aflaţi în echilibru cu faza solidă, în afară de NaI monomeră, pot apărea şi molecule dimere complexe de Na_2I_2, în cantităţi apreciabile. Din măsurătorile autorilor s-au obţinut valorile de 154,7 ± 5 kJ/mol pentru căldura de sublimare a monomerului, şi de 151,7 + kJ/mol pentru cea a dimerului. S-au determinat potenţialele de apariţie ale principalilor ioni din spectru. Din dependenţa de temperatură a presiunilor de vapori la echilibru s-a dedus variaţia de entalpie a reacţiei de dimerizare $2NaI \rightarrow N_2I_2$ în fază gazoasă, rezultînd din legea II a termodinamicii $\Delta H_r = -158{,}0 \pm 8$ kJ/mol.

LELIK, L., SAJÓ, G., BALTHAZÁR-VASS, K. şi KAPOSI, O., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 11, noiem. 1981, p. 481—486.

A. W.

Studiul experimental al proceselor care determină timpul de răspuns al electrozilor ion-selectivi pe bază de precipitat. 1. Studii ale timpului de răspuns în preajma limitei inferioare de determinare. În scopul cunoaşterii mecanismului de funcţionare a electrozilor ion-selectivi, autorii au efectuat măsurători de timp de răspuns într-un domeniu larg de concentraţii, prin aşa-numita metodă a semnalului saltului de activitate. Pe baza experienţelor ei au stabilit că, sub un nivel critic al concentraţiei, valorile timpilor de răspuns cresc în mod semnificativ, ele nedepinzînd de viteza de curgere a soluţiei. Ei au stabilit de asemenea că, sub nivelul critic de concentraţie determinat de condiţiile experimentale date, valoarea timpului de răspuns al electro-

dului este determinată în principiu de procese diferite de difuziunea prin stratul limită dintre electrod şi soluţie.

LINDNER, E., TÓTH. K. şi PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyóirat, 88, nr. 2, febr. 1982, p. 49—55.

A.W.

Reacţii ale anionilor de radicali aromatici cu clorură de benzhidril studiate prin radioliză pulsatorie. Se prezintă măsurarea constantelor de viteză absolute pentru reacţiile unor anioni de radicali aromatici cu clorură de benzhidril şi mecanismul reacţiilor de transfer de electroni ireversibile. În acest scop a fost folosită o tehnică de radioliză pulsatorie. Reacţiile anionilor de radicali aromatici cu halogenuri de alchil şi aromatice au fost cercetate folosind reacţii electrochimice, compuşi organometalici şi, de asemenea, tehnica radiolizei pulsatorie. Mecanismul de reacţie acceptat în mod obişnuit include o reacţie de transfer de electron iniţială, din care rezultă un radical alchil, urmată imediat de reacţii competitive ale radicalului alchil. S-a observat, însă, că în cazul reacţiilor intramoleculare ale anionilor radicalului bifenil cu clorură de alchil terminală, care este legată de partea de bifenil printr-un lanţ de metilenă, are loc o reacţie intramoleculară S_N2. Se consideră, de aceea, important să se cerceteze etapa iniţială a fiecărui sistem de reacţii pentru a se cunoaşte dacă este o reacţie de transfer de electron sau o reacţie S_N2.

TAKAMUKU, S., KIGAWA, H., TOKI, S., TSUMORI, K., şi SAKURAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 12, dec. 1981, p. 3688—3690.

E.B.

Determinarea constantelor de viteză prin diferenţiere şi integrare numerică. Sînt prezentate două metode de determinare a constantelor de viteză pe baza datelor de absorbţie în funcţie de timp, atunci cînd este imposibilă integrarea expresiilor de viteză. Una dintre metode se bazează pe ajustarea prin cele mai mici patrate a curbei obţinute prin integrarea numerică a relaţiei de viteză, iar cealaltă implică o analiză numerică a derivatei în funcţie de timp calculată din curba de absorbţie în funcţie de timp. Această metodă permite calculul direct al constantelor de viteză fie din valorile iniţiale, minime ale unei funcţii a derivatei, fie prin ajustarea scăderii valorii acestei funcţii la o ecuaţie de ordinul întîi. Sînt discutate avantajele celor două metode şi se prezintă exemple de aplicare în cazul reacţiilor imidazolilor steroidici cu esteri arilici. Metoda derivatei pare a fi mai bună şi de o mai mare utilitate.

GUTHRIE, J. P., Can. J. Chem., 60, nr. 6, 15 mart. 1982, p. 765—771.

I.B.

Influenţa substituenţilor meta şi para asupra cineticii esterificării acizilor fenoxiacetici cu metanol. Prin studiul influenţei substituenţilor asupra reactivităţii derivaţilor benzenici, în care centrul de reacţie nu era legat direct de nucleu, s-au determinat reactivităţile cîtorva acizi fenoxiacetici, substituiţi în poziţiile *meta* şi *para*, în timpul reacţiilor de esterificare catalizate de acizi. S-a constatat că în cazul substituenţilor *para*-clor, brom şi iod, comportarea acizilor poate fi explicată prin rezonanţa orbitalilor d. Posibilitatea de protonare a oxigenului metoxi din mediul acid explică viteza redusă de reacţie a acizilor *meta* şi *para*-metoxifenoxiacetici.

BALIAH, V. şi GURUMURTHY, R., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 11, noiemb. 1981, p. 1082—1083.

I.B.

Cinetica şi mecanismul cicloadiţiei 1,4 între tetracianoetilenă şi stireni. 2. Influenţa substituenţilor în poziţia para. Cicloadiţia 1,4 (reacţia Diels-Alder) este o reacţie tipică de adiţie şi prezintă interes teoretic şi din punctul de vedere al sintezei. Autorii au studiat cicloadiţia 1,4 a tetracianoetilenei cu diferiţi stireni (*p*-metil-, *p*-clor- şi *p*-brom-). Stirenii au rol de diene în loc de dienofili: o legătură nesaturată provine de la grupa vinil şi cealaltă de la grupa fenil şi în modul acesta aromaticitatea produsului se pierde. Cînd tetracianoetilena este amestecată cu fiecare din donori, în cloroform, se formează imediat un complex electron-donor-acceptor (EDA) ca rezultat al reacţiei controlate de difuziune. El prezintă două maxime de absorbţie datorită primei şi celei de-a doua tranziţii de transfer de sarcină în regiunea vizibilă. Influenţa electronică a substituţiei în *para* asupra formării aductului 1,4 poate fi exprimată în termenul constantei de viteză, care s-a determinat a fi $-5{,}5 \pm 0{,}2$. Valoarea negativă mare a constantei de reacţii, în comparaţie cu alte cicloadiţii 1,4, sugerează anumite sarcini parţiale în starea de tranziţie determinantă de viteză. Corelaţia liniară găsită între $\log k_f$ (constanta de viteză) şi $\log K_c$ (constanta de formare a complexului) sugerează că interacţiunea de transfer de sarcină între donor şi acceptor are importanţă între interacţiunile în starea de tranziţie.

UOSAKI, Y., NAKAHARA, M. şi OSUGI, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 12, dec. 1981, p. 3681—3683.

E.B.

Cercetări de cinetica reacţiei de sinteză a acetatului de vinil. Sinteza clasică a acetatului de vinil prin vinilarea acidului acetic se face industrial ca o reacţie în fază gazoasă catalizată eterogen în prezenţa catalizatorilor acetat de zinc — cărbune activ, în reactoare cu pat fix. Pentru formularea unui model de reactor adecvat pentru această sinteză, trebuia să se cerceteze în prealabil cinetica reacţiei. Aceste lucrări au format obiectul studiului autorilor, întrucît modelele de cinetică de reacţie, indicate în literatură, s-au dovedit a fi necorespunzătoare. În plus în cursul cercetărilor s-au ivit probleme care par a fi cauza cunoştinţelor incomplete cu privire la cinetica şi mecanismul sintezei acetatului de vinil. Pentru cercetările lor, autorii s-au folosit de două reactoare cu circuite diferenţiale. Pentru măsurătorile de chimiosorbţie în cadrul lămuririi mecanismului cît şi pentru cercetări de dinamica reactorului s-au folosit de reactoare integrale. Pe baza rezultatelor cercetărilor s-a putut deduce că sinteza acetatului de vinil poate fi considerată ca o reacţie de adiţie nucleofilă a ligandului în sfera de coordinaţie a unui ion de zinc (II). În etapa determinantă de viteză, acetilena legată prin coordinaţie π este atacată nucleofil de acidul acetic. Evaluarea parametrilor a fost efectuată cu un program FORTRAN „procedeul trapez", cu care se pot determina simultan pînă la zece parametri.

ULRICH, D., ADLER, R., JANKOWSKI, H., DAMERT, K. şi KRIPYLO, P., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 3, mart. 1982, p. 121—125.

E.B.

Cinetica şi mecanismul oxidării bromului de către format. Prin studiul cineticii oxidării bromului de către format s-a constatat că valoarea observată a constantei vitezei de reacţie de ordinul doi, k_{obs}, rămîne neschimbată cu *p*H-ul, cu tăria ionică şi cu concentraţiile substratului şi a oxidantului şi se măreşte cu scăderea concentraţiei bromului. Rezultatele cinetice sînt în concordanţă cu relaţia de viteză $k_{obs} = k / [Br^-]$. Bromul pare a fi singura specie activă de oxidare pentru formatul liber, în timp ce HOBr era singurul oxidant activ pentru formatul legat coordinativ. A fost elaborată o explicaţie a diferenţei de reactivitate a formatului liber şi legat coordinativ pe baza unui mecanism de reacţie concordant cu rezultatele experimentale.

MOHANTY, N. K. şi RATH, P. C., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 11, noiem. 1981, p. 1038—1039.

I.B.

Dependenţa de *p*H a cineticii dehidrogenazei de alcool din drojdie, libere şi imobilizate. Autorii au studiat influenţa *p*H-ului asupra reacţiei dintre NAD şi etanol, catalizată de dehidrogenaza de alcool din drojdie, atît în soluţie liberă, cît şi ataşată de suprafaţa interioară a unui tub de nylon. Se descrie o nouă metodă de analiză a rezultatelor prin pătratele minime; aplicaţia acesteia este mai simplă şi este mai realistă decît metodele utilizate anterior. Analiza rezultatelor cu enzima liberă arată că ea posedă două grupe de ionizare active, ale căror valori de *p*K sînt de aproximativ 6,6 şi 8,8. Aceste valori ale *p*K nu suferă decît schimbări mici, cînd enzima este legată de NAD şi cînd este legată de NAD şi de etanol . Cu enzima imobilizată şi la concentraţii saturante ze de etanol, vitezele ating un maxim, cînd *p*H variază între 6,5 şi 10,0. La concentraţii saturante ale

NAD, creşterea vitezei este regulată, fără cădere la $pH = 10$. Imobilizarea aduce cu sine în general o creştere a valorilor lui pK. Aceste creşteri sînt atribuite în parte sarcinilor negative reziduale de suprafaţă, care atrag ionii H^+ eliberaţi, iar în parte formării de ioni H^+ în reacţia; din cauza acestor ioni, pH-ul local este mai mic decît în soluţia globală. Efectul acesta este mai puternic la concentraţii saturante ale ionilor de NAD, deoarece anionii tampon devin mai puţin mobili şi mai puţin capabili de a favoriza deplasarea protonilor.

MAZID, M. A. şi LAIDLER, K. J., Can. J. Biochem., 60, nr. 2, febr. 1982, p. 100—107.

A.W.

Simularea la calculator a descompunerii catalitice a α-feniletilhidroperoxidului. Autorii au studiat descompunerea catalitică a α -feniletilhidroperoxidului, folosind rezultatele unor măsurători cinetice anterioare. Prin metoda ajustării curbei au fost evaluate valorile constantelor de viteză, care nu au putut fi calculate pe baza experienţelor cinetice. Calculele au confirmat că, la începutul procesului, $Co(acac)_2$ se consumă în reacţia cu hidroperoxidul, dezactivîndu-se apoi prin formare de complex cu apa rezultată din reacţie. Au stabilit că presupunerea stării staţionare este justificată în cazul unei singure specii: $(Co(acac)_2HRO$.

OKHUBO, KATSUTOSHI MOSUMOTO, KENJI, LUKÁCS, J., VASVÁRI, G. şi GÁL, O., Magy. Kém. Folyoirat, 87, nr. 12, dec. 1981, p. 547—551.

A.W.

Noi catalizatori de hidrogenare pentru procese industriale majore. În lumina celor mai recente date, se expun concepţiile moderne asupra proceselor de hidrogenare catalitică şi se descriu patru tipuri de mecanisme fundamentale ale procesului de hidrogenare. Au fost cercetate noi grupe de catalizatori pentru hidrogenare, printre care se numără: catalizatori complecşi pe bază de metale platinice $Pd\text{-}BaSO_4$, $Pt\text{-}BaSO_4$, $Pd\text{-}[Ru\text{-}BaSO_4]$, $Pt\text{-}[O\text{-}BaSO_4]$; catalizatori pe bază $Ni\text{-}Cr_2O_3$, modificaţi cu anionul I^-, prin adăugare de ioduri, a căror activitate descreşte în seria: $BiI_2 \approx ZnI_2 > AlI_2 > PbI_2 > I_2 > CdI_2 \approx CuI$; catalizatori organometalici modificaţi.

SOKOLSKI, D. V., Izv. Akad. Nauk. Kazah. S.S.R., Ser. Him., nr. 2, mart.-apr. 1982, p. 21—28.

G.G.

Oxidarea oxidului de azot pe catalizatori neplatinici. Oxidarea NO aflat în concentraţii reduse pînă la NO_2, în vederea producerii HNO_2, întîmpină o serie de dificultăţi de ordin practic şi, în general, se realizează pe catalizatori platinici. În vederea ieftinirii procesului, s-a cercetat oxidarea unui amestec gazos care conţinea 1,5% NO, 5% O_2, 3% H_2O, pe diferiţi catalizatori industriali, utilizaţi în alte procese (catalizatori pe bază de Fe-Cr, Cr-Li, Cu-Mg ş.a.). Procesul s-a cercetat la temperaturi de 323—773 K, rezultînd că este posibilă înlocuirea catalizatorilor platinici în reacţia de oxidare a NO prin catalizatori de Fe-Cr.

FADEEV, E. I., LEONOV, V. T. şi TORACEŞNIKOV, N. S., Izv. Visşih. Ucehn. Zavad., Him. him. Tehnol., 25, nr. 3, mart. 1982.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Un nou reactiv de determinare gravimetrică a mercurului (II) — 4-sulf-2-aminobenzenetiol. Datele din literatură privind metodele gravimetrice de determinare a Hg (II) cu reactivi organici au evidenţiat faptul că aceste metode sînt fie puţin selective şi sensibile, fie sînt limitate de domeniul de pH. De aceea a fost recomandat un nou reactiv, 4-sulf-2-aminobenzenetiolul, care reacţionează cantitativ cu Hg(II) în domeniul de pH de 2,0—6,0, cu formarea unui complex stabil din punct de vedere termic, de culoare cenuşie-gălbuie, $Hg(C_6H_6O_3\ NS_2)_2$. Reactivul era selectiv pentru Hg(II) şi acoperă un domeniu larg de pH. Metoda nu dă interferenţe cu ionii F^-, PO_4^{3-}, tartrat, citrat şi oxalat, iar deviaţia standard a metodei este de $\pm$ 0,3%.

CHAKRABARTI, A. K. şi LAHIRI, S., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 12, dec. 1981, p. 1191—1192.

I.B.

Aplicaţiile analitice ale materialelor schimbătoare de ioni. 4.-Separarea selectivă şi recuperarea toriului cu schimbător de ioni fosfat feric. Este descrisă o nouă metodă de separare şi de recuperare a Th(IV). Chimia analitică a toriului este complicată de natura fără culoare a ionilor, de starea sa simplă de valenţă, de lipsa unor reactivi suficient de selectivi şi de sensibili şi de asocierea lui cu elemente greu de separat. Metoda a fost aplicată amestecurilor cu Hg(II), ZrO(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Sr(II) şi Ni(II), în coloane umplute cu fosfat feric. Hg, Zr, Cd, Mn, Sr şi Ni au fost eluaţi cu o soluţie de azotat de amoniu 0,01 M, iar Th cu un amestec de acid azotic 0,01 M şi azotat de amoniu 1,0 M. Studiile propuse de autori pot fi aplicate analizelor aliajelor de toriu.

THIND, P. S. şi SINGN, H., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 12, dec. 1981, p. 1187—1190.

I.B.

Determinarea sărurilor de arendiazoniu în probele industriale prin titrare potenţiometrică cu electrozi ionselectivi. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică pentru determinarea sărurilor de arendiazoniu, bazată pe titrarea potenţiometrică a probelor cu tetrafenilborat de sodiu, într-o celulă de titrare cu membrană ionselectivă din policlorură de vinil. Metoda dă rezultate precise şi reproductibile în analiza sărurilor de diazoniu care nu conţin grupe hidrofile şi a fost aplicată pe analizoare automate în analiza coloranţilor azoici.

VYTRAS, K., LATINÁK, J., ČAPOUN, T. şi SVOBODOVA, H., Chem. Prům. 32, nr. 2, febr. 1982, p. 81—87.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea Ti_5S_8. În domeniul compoziţiei $TiS\text{-}TiS_2$ au fost observate mai multe faze. Diagrama de faze nu a fost stabilită, însă, datorită variaţiei de date experimentale raportate de diverşi experimentatori. Şi existenţa sulfurii Ti_5S_8 a fost stabilită de unii cercetători, dar compusul nu a putut fi preparat de nimeni ca o singură fază. Autorii articolului au reuşit acest lucru printr-o metodă de transport chimic folosind iodul ca agent de transport. În articol se descriu condiţiile experimentale pentru obţinerea T_5S_8 ca o singură fază, procedura pentru identificarea Ti_5S_8 obţinute, domeniul de existenţă a fazei în ceea ce priveşte compoziţia şi temperatura.

SAEKI, M. şi ONODA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 1, ian. 1982, p. 113—116.

E.B.

Formarea bisulfurii de molibden prin reacţie dintre trioxid de molibden şi bioxid de sulf în prezenţă de carbon. Autorii au examinat produsele de reacţie între trioxidul de molibden şi bioxidul de sulf în prezenţă de carbon, la diferite temperaturi. Pentru elucidarea procesului au fost studiate: reacţiile trioxidului de molibden cu carbon, reacţiile trioxidului de molibden cu sulf gazos, într-un curent de bioxid de sulf; reacţiile bioxidului de molibden (format în timpul reacţiei între trioxid de molibden şi bioxid de sulf, în prezenţă de carbon) cu carbon; reacţiile bioxidului de molibden şi sulf gazos, într-un curent de bioxid de sulf. Formarea bioxidului de molibden a fost observată peste 400°C; în plus, la 500—550°C mai rezultă Mo_4O_{11}. Formarea MoS_2 pe lîngă bioxid de molibden a fost observată peste 700°C. O cantitate mică de sulf a fost observată în afara zonei de încălzire, în tot domeniul de temperatură cercetat. Peste 1000°C se formează numai MoS_2. Procesul de formare a MoS_2 se consideră a fi următorul: la încălzirea unui amestec de MoO_3 şi carbon în curent de SO_2, din carbon şi SO_2 se formează mai întîi sulf; peste 400°C, reducerile MoO_3 cu carbon şi sulf conduc la formarea de MoO_2; peste 700°C din reacţia dintre MoO_2 şi sulf rezultă MoS_2.

YAJIMA, A., MATSUZAKI, R., EGUCHI, M., M. şi SAEKI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 12, dec. 1981, p. 3759—3762.

E.B.

Influenţa toluenului asupra procesului de descompunere a $Wo(CO)_2$. Descompunerea carbonilului de wolfram, $Wo(CO)_6$, se face în prezenţă de CO şi CO_2, care facilitează desfăşurarea procesului. S-a cercetat descompunerea carbonilului de wolfram în mediu de hidrogen, fără adaosuri carbonice şi în mediu de hidrogen, cu adaos de toluen, C_7H_8, la temperaturi de 620—970 K şi presiuni de 53—120 Pa. Desfăşurarea procesului s-a controlat prin cîntărirea materialului metalic depus pe suport. S-a constatat că adaosul de C_7H_8 măreşte sensibil viteza de depunere a wolframului, deplasînd viteza procesului în sensul temperaturilor mai ridicate şi permiţînd obţinerea unor depuneri compacte cu o mare aderenţă. La temperaturi de peste 920 K, în pelicule apare şi faza carbura de wolfram W_2C.

GUBANOV, I. D., NEFEDOV, A. P., SEROZIA, V. A. şi KUNCIULIA, E. D., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 3, mart. 1982, p. 439—441.

G.G.

Absorbţia uraniului din apa de mare cu amestecuri de absorbanţi anorganici. Unul dintre cei mai activi agenţi de absorbţie a uraniului(VI) din apa de mare, este gelul de hidroxid de titan. În vederea intensificării procesului, s-a cercetat extracţia microcantităţilor de uraniu din apa Mării Negre, cu un amestec de agenţi de absorbţie anorganici format din oxid de ceriu(IV), fosfat de titan(IV), fosfat de staniu (IV) şi silicagel, în calitate de suport inert. Absorbţia s-a realizat folosind o coloană, cu diametrul de 25 mm. S-a stabilit că agentul de extracţie folosit are caracteristici superioare faţă de gelul de titan. Eluarea s-a făcut cu soluţii 5-6 mol/l NaCl, obţinîndu-se soluţii cu un conţinut de 0,21—0,26 mg U/l.

AFANASIEV, I. A., AJIPA, L. T. ş.a., Radiohimia, **24**, nr. 2, febr. 1982, p. 258—259.

G.G.

Extracţia lantanului şi actiniului cu un amestec de azotat de trialchilmetilamoniu şi tributilfosfat. S-a cercetat extracţia microentităţilor de ^{140}La şi ^{227}Ac dintr-o soluţie de 3 mol/l azotat de amoniu, folosind drept agenţi de extracţie tributilfosfatul, azotatul de trialchilmetilamoniu şi amestecul acestora. Drept solvent s-a utilizat *m*-xilenul. S-a stabilit că extracţia lantanului este însoţită de un slab efect sinergetic, în timp ce extracţia actiniului se caracterizează printr-un efect antagonist. S-au calculat coeficienţii de distribuţie a celor două metale în mediile arătate.

MIHAILICENKO, A. I., GORIACEVA, E. G., AXENOVA, N. M. şi DENSIOV, A. F., Radiohimia, **24**, nr, 2, febr. 1982, p. 207—209

G.G.

Unele legităţi ale procesului de extracţie şi separare a elementelor pămînturilor rare cu amestecuri de agenţi de extracţie. În general, procesele de extracţie şi de separare aplicate în tehnologia elementelor pămînturilor rare (TR), se bazează pe folosirea unui singur agent de extracţie, dizolvat într-un solvent adecvat. Autorii au studiat experimentul şi au dedus o serie de legităţi care caracterizează extracţia şi separarea TR cu amestecuri de agenţi de extracţie. În cercetări s-au folosit amestecuri de tri-*n*-butilfosfat, acid di-2-etilhexilfosforic şi săruri ale bazelor cuaternare de amoniu. În general, procesele de extracţie de separare ale TR pot fi intensificate prin utilizarea amestecurilor arătate. Au fost trasate curbele care descriu desfăşurarea proceselor.

VALKOV, A. V., SERGHIEVSKI, V. V. şi IOGODIN, G. A., Izv. Vissih. Ucebn. Zavad., Him. Him. Tehnol, **25** nr. 3, mart. 1982, p. 333—335.

G.G.

Studii în domeniul complecşilor peptidici ai metalelor tranziţionale. 5. Influenţa grupei donoare a catenei laterale asupra complecşilor cu liganzi micşti ai unor cupru(II)-dipeptide. S-au măsurat constantele de echilibru ale complecşilor cu liganzi micşti ai ionului de cupru (II) cu glicil-L-serină, glicil-L-asparagină, glicil-L-acid asparagic, glicil-L-acid glutamic, drept liganzi A şi cu L/D-α-alanină, β -alanină, acid L/D-asparagic, L/D-ornitină, 2-2' -bipiridil, drept liganzi B. S-a constatat că, în cazul compoziţiei CuAB, complexul cu ligand mixt se formează în cantităţi apreciabile numai cu 2,2'-bipiridil. În schimb, concentraţia $CuABH_{-1}$ este considerabilă în toate cazurile. Folosind pentru experienţe izomeri optic puri, numai în cazul acidului asparagic şi al ornitinei s-a putut constata un efect stereospecific, explicabil, probabil, prin factori electrostatici. Din determinări calorimetrice se poate trage concluzia că 2,2' -bipiridilul ocupă în complecşii cu liganzi micşti cu compoziţia CuAB două poziţii ecuatoriale, iar în $CuABH_{-1}$ o poziţie ecuatorială şi una axială.

FARKAS, E., HOMOKI, E. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 2, febr. 1982, p. 66—71

A.W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Compoziţia fazică şi structura peliculelor fotosensibile de PbTe şi $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Peliculele fotosensibile de PbTe şi $Pb_{1-x}Sn_xTe$ se utilizează în tehnica radiaţiilor infraroşii. Peliculele cercetate s-au sintetizat în fiole de sticlă, introduse într-un cuptor electric, prin distilarea substanţelor componente, urmată de depunerea substanţei obţinute pe un suport de BaF_2. Vidul în fiolă era de circa $1{,}33.10^{-3}$Pa. Temperatura sursei era de 823—873 K, iar a suportului de 573—723 K. Grosimea peliculelor a variat între 1 şi 3 microni. S-a stabilit că fotosensibilitatea peliculelor nu este influenţată de structura lor finală, fiind dependentă de lăţimea zonei interzise a compuşilor iniţiali.

SAFIAN, T. L., DARIN, K. I., BEGLOV, B. I. şi KULBACENSKAIA, E. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 3, mart. 1982. p. 385—387.

G.G

Sinteza şi caracteristicile electrice ale peliculelor de nitrură de tantal. Nitrura de tantal Ta_2N constituie un material de perspectivă pentru tehnica microelectronică, fiind folosită în producţia de microrezistoare. Sinteza Ta_2N s-a realizat într-o instalaţie cu plasmă, jetul atomilor de Ta fiind de $6 \cdot 10^{15}$ atom/cm^2·s, în mediu de Ar + N_2. Peliculele de Ta_2N s-au depus pe suport, avînd o viteză de creştere de 3—4 Å/s. S-a studiat structura materialului depus şi s-au determinat caracteristicile electrice ale acestuia.

NEFEDOV, V. P. şi MARUSIN, V. V., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Him., nr. 4, mart. 1982, p. 81—84.

G.G·

Influenţa cuprului asupra telururii de germaniu. Folosind metoda de determinare a concentraţiei purtătorilor de sarcini electrice, precum şi analizele metalografică şi Röentgen, s-a cercetat influenţa cuprului asupra telururii de germaniu $Ge_{0.975}Te$, în intervalul 470—770 K.S-a stabilit că la 670 K, solubilitatea Cu în telurura de germaniu este de $4{,}7 \cdot 10^{26}$ atomi/m^3, cuprul avînd rolul de donor ionizat. În domeniul temperaturilor mai joase din intervalul cercetat, are loc descompunerea soluţiei solide Ge(Cu)Te cu formarea compusului ternar Cu_2GeTe_3, proces care duce la modificarea proprietăţilor fizico-chimice ale telururii de germaniu.

GOGHIŞVILI, O. S., KONONÎHIN, V. S., LAVRINENKO, I. P. şi LALÎKIN, S. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 3, mart. 1982, p. 372—375.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Amonoliza tricloretilenei la glicină Într-o lucrare anterioară, autorii au obţinut glicina, în mod selectiv, prin reacţia dintre tetracloretani şi tricloretilenă, solvenţi neinflamabili uzuali, cu soluţie de amoniac. Randamentul poate fi mărit prin adaos de substanţe alcaline: hidroxizi alcalini, carbonaţi neutri şi acizi de metale alcaline. În lucrarea prezentă a fost urmărit mecanismul amonolizei tricloretilenei. Reacţia a fost efectuată cu amoniac apos, la 180°C, timp de patru ore. S-a constatat că randamentul în glicină creşte cu creşterea concentraţiei amoniacului. Pe baza rezultatelor obţinute la cercetarea influenţei unor sub-

stanţe alcaline asupra reacţiei se deduce că amonoliza are loc prin intermediul aminoacetonitrilului. Acest intermediar rezultă, cu bune rezultate, şi atunci cînd tricloretilena se încălzeşte la 70°C cu amoniac anhidru, timp de 30 de ore. Diferenţa observată la activităţile catalitice ale substanţelor puternic şi slab alcaline în soluţia de amoniac poate fi explicată prin instabilitatea tricloretilenei cu substanţe puternic alcaline.

INOUE, M. şi ENOMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 1, ian. 1982, p. 33—35.

E.B.

Aminoalchilări nucleofile şi radicalice. Aminoalchilările nucleofile şi radicalice sînt completări interesante ale reacţiei Mannich, care lărgesc considerabil domeniul de utilizare a aminoalchilărilor importante, mai ales pentru sinteza substanţelor farmacologic active. Transformarea cationilor de imoniu din reacţia Mannich în carbanioni aminosubstituiţi reuşeşte nu numai prin introducerea de substituenţi atrăgători de electroni în domeniul C—N; reducerea electrochimică a azometinelor, respectiv a compuşilor de imoniu deschide un nou acces la aceşti reactivi interesanţi ai aminoalchilării nucleofile. Aminocarbanionii generaţi electrochimic sînt indicaţi mai ales pentru prepararea şi funcţionalizarea heterociclurilor cu N. În timp ce scoaterea unui proton din poziţia α-CH a unei amine se realizează de obicei numai cu baze foarte tari, scoaterea unui radical H prin alchene excitate electronic şi compuşi carbonilici, în funcţie de situaţia sterică, reuşeşte foarte uşor. Acest transfer de H, care prezintă anumite paralelisme cu treapta primară a autooxidării aminelor, duce la radicali carbonici α-aminosubstituiţi, care, faţă de acceptorul de H, pot acţiona ca reactivi de aminoalchilare. Înalta reactivitate a intermediarilor excitaţi electronic, cît şi a celor radicalici explică sensibilitatea sterică a unei asemenea aminoalchilări. Mai cu seamă în reacţii intramoleculare, ca de exemplu la prepararea heterociclurilor cu N din α- sau β-aminocetone, această metodă permite obţinerea unor compuşi definiţi steric în mod univoc, care altfel s-ar putea obţine numai prin sinteze şi operaţii de separare în mai multe trepte.

HENNING. H.—G., Z. Chem., 22, nr. 3, mart. 1982, p. 77—86.

A.W.

Olefine heterosubstituite prin reacţia Horner cu fosfonaţi α-substituiţi. Olefinele cu grupe funcţionale ca atomul de C nesaturat (2, respectiv 4) sînt produse-cheie pentru un mare număr de sinteze organice. În acest sens, heteroolefinele de tipul 2 pot fi considerate drept compuşi carbonilici „latenţi", iar cele de tipul 4, drept acizi carboxilici „latenţi". Metoda Horner permite prepararea tuturor heteroolefinelor mai importante. Ea se bazează pe o lungire reductivă a catenei compuşilor carbonilici şi dă randamente foarte bune. Procedeele de olefinare după Wittig şi Horner se completează în mod ideal. Astfel, o serie de heteroolefine sînt accesibile şi după procedeul Wittig, dar sinteza Horner oferă, în afară de un spectru de aplicaţii mai larg, şi avantajul unei mai mari nucleofilicităţi a anionilor de fosfonat, în raport cu fosforiilidele analoge, cît şi o mai uşoară prelucrare a produselor de reacţie. Un alt avantaj, îl prezintă faptul că derivaţii de acid fosfonic α-mono—respectiv — disubstituiţi se pot obţine uşor prin sinteză directă din compuşi de fosfor trivalent, cît şi acela că substituenţii corespunzători ai derivaţilor de acid fosfonic pot fi introduşi, respectiv variaţi cu uşurinţă în poziţia α. Tabelele din articol demonstrează că, în majoritatea cazurilor, mărirea randamentelor nu pare posibilă. De asemenea, nu se poate întrevedea o importanţă practică a extinderii metodei la olefine cu alte heterofuncţiuni. Mai mult interes pare să prezinte o lărgire a metodelor permiţînd o reacţie directă în situ a produselor primare în poziţia C—1 sau, de exemplu prin homoenolaţi, în poziţia C—3. Aceste reacţii combinate cu olefinarea Horner cu fosfonaţi α-substituiţi ar putea aduce importante aporturi în chimia organică.

GROSS, H. şi KEITEL, I., Z. Chem. 22, nr. 4, apr19. 82, p. 117—126.

A.W.

Bazicitatea fosfinelor. Fosfinele terţiare formează complecşi stabili atît cu acizi Lewis, cît şi cu metale tranziţionale la diferite stări de oxidare. Datorită proprietăţilor cataJitice ale complecşilor fosfinelor cu metale tranziţionale, fosfinele terţiare au căpătat o răspîndire din ce în ce mai mare. Bazicitatea fosfinelor a fost determinată experimental prin titrare cu nitrometan. Au fost studiate atît triarilfosfinele $P(4-XC_6H_4)_3$, X = Cl, F, H, CH_3, CH_3O, $(CH_3)_2N$, cît şi trialchilfosfinele $P(terţ\text{-}Bu)_3$. S-a constatat că în grupa arilică, bazicitatea variază între pKa = 8,65 pentru $X = (CH_3)_2N$ şi 1,03 pentru X = Cl şi că fosfina cea mai bazică era $P(terţ\text{-}Bu)_3$, cu pKa = 11,4. Valorile determinate erau concordante cu datele termodinamice şi cu potenţialele de ionizare a perechilor de electroni liberi ai triarilfosfinelor.

ALLMAN, T. şi GOEL, R. G., Can. J. Chem., 60, nr. 6, 15 mart. 1982, p. 716—722.

I.B.

Reacţia Schmidt a antrachinonelor. Diclorantrachinonele, 1, 5 şi 1, 8, conduc, prin tratare cu azotură de sodiu în mediu de acid sulfuric, la lactamele corespunzătoare. Au fost identificate numai două dintre cele patru lactame posibile să se formeze, aplicînd metodele: a) hidroliza preferenţială a unei lactame şi identificarea izomerului aminoantrachinonic format prin ciclodeshidratarea aminoacidului intermediar; b) identificarea izomerilor aminoantrachinonici formaţi prin reacţia directă a lactamei cu acid sulfuric; c) folosirea terţ-butilatului de potasiu pentru separarea aminoacidului format prin hidroliza preferenţială a unei lactame şi identificarea acidului benzoic format sub forma unui ester metilic.

FLEMMING, C. A., GANDHI, S. S., GIBSON, M. S. şi RUEDIGER E. H., Can. J. Chem., 60, nr. 5, 1. mart. 1982, p. 624—628.

I.B.

Polimerizarea anionică în masă a α-metilstirenului. 1. Studiul stabilităţii centrilor activi. Polimerizarea anionică a fost realizată folosind ca promotor terţ-butil-litiul, cu sau fără tetrametiletilendiamină. În absenţa diaminei, centrii activi sînt dezactivaţi rapid la 62°C, deşi ei sînt relativ stabili la temperatura normală. Stabilitatea centrilor activi creşte prin adăugare de diamină şi depinde în mare măsură de raportul în care aceasta se adaugă faţă de α-metilstiren. La temperatură ridicată s-au observat apariţia de specii cu maxime de absorbţie la 390 şi 424 nm şi o lărgire a repartiţiei maselor molare ale produselor. Rezultatele obţinute au fost explicate ca urmare a unei reacţii de transfer la monomer sau la polimerul degradat.

ADES, D., FONTANILLE, M. şi LEONARD, J., Can. J. Chem., 60, nr. 5 1 mart. 1982, p. 564—571.

I.B.

Studiul comparativ al datelor privind efectele farmacologice ale derivaţilor feniletilaminici, prin utilizarea metodei Free-Wilson. În introducere autorul prezintă pe scurt modelele Free-Wilson şi Fujita-Ban, după care trece în revistă calculele efectuate cu aceste metode în vederea deducerii unor corelaţii cantitative dintre structură şi activitate în seriile derivaţilor de feniletilamină. Se pare că există o relaţie lineară între seturile de contribuţii ale grupelor raportate la diverşi receptori andrenergici. Se dă apoi o analiză critică a datelor farmacologice publicate pentru serii mai largi de derivaţi feniletilaminici.

LUKOVITS, I., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 1, ian. 1982, p. 26—30.

A.W.

Rolul factorilor de structură sterică în mecanismul funcţionării enzimelor: serin-proteinaze. Autorul prezintă rolul factorilor de structură sterică în procesele catalitice pe exemplul uneia din cele mai binecunoscute familii de enzime, al serinproteinazelor. Se descrie procesul de scindare a legăturii peptidice şi se ilustrează prin figuri structura compuşilor de tranziţie (complex Michaelis, intermediar tetraedric). Se trec în revistă factorii care măresc viteza de reacţie (entropie, tensiune, transfer de sarcină, stabilizare electrostatică). Se scoate în evidenţă faptul că,

cunoscîndu-se structura sterică, se pot proiecta în mod, raţional inhibitorii de enzime eficienţi, care pot manifesta caracteristici farmacologice avantajoase.

NÁRAY-SZABÓ, G., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 1, ian. 1982, p. 7—13. W.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Recomandări pentru reducerea componentelor la cercetări de distilare. Pentru stabilirea unor modele generale de calculare în vederea reproducerii, respectiv calculării în prealabil a comportării în proces a unor coloane de distilare sînt necesare anumite lucrări de adaptare concrete. Deoarece calcularea cu amestecuri de 10—15 componente este imposibilă din punct de vedere ingineresc ca şi din cel al calculării, este necesar ca în diferite aplicaţii să se efectueze o reducere a componentelor. Pentru o reducere efectivă a componentelor la amestecuri de multe componente întîlnite la prelucrarea ţiţeiului şi în petrochimie a fost stabilită o strategie de reducere pe baza a peste 50 de cazuri aplicative. Această strategie este explicată în articol în cazul unor benzine uşoare şi medii. Baza o formează datele tehnologice şi analitice ale procesului în ceea ce priveşte alimentarea, capul, noroiul şi profilul pentru stări staţionare. Metodica permite — ţinînd seamă de proprietăţile fizice ale pseudocomponentelor, de modelele de distilare şi de comparaţia dintre repartiţiile calculate şi măsurate ale concentraţiilor şi temperaturilor — o stabilire bună a amestecului redus. La aplicarea acestei strategii au fost derivate unele legităţi şi reguli euristice valoroase.

SCHOBER, G., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 3, mart. 1982, p. 125—127. E.B.

Acţiunea polimerilor în fluxuri de lichide — Mecanisme şi aplicaţii practice. Aditivi macromoleculari influenţează considerabil curgerile laminare şi turbulente. Astfel, dacă se adaugă aditivi macromoleculari în fluxuri turbulente, poate interveni o micşorare a pierderilor de presiune, care, la numai cîţiva p.p.m. de polimer, poate atinge 80%. Ţinînd seamă că de obicei curgerile din instalaţiile industriale au loc în domeniul indicilor Reynold în care nu există decît curgeri turbulente, înseamnă că adăugarea de aditivi conduce la însemnate economii de energie. La curgerile laminare, acţiunea aditivilor polimerici conduce la o mărire a pierderilor de presiune faţă de curgerile în medii newtoniene. Acţiunea aparent diferită a unor aditivi macromoleculari, anume mărirea pierderilor de presiune la curgeri laminare cu mari gradienţi de viteze de expansiune precum micşorarea pierderilor de frecare în cazul curgerilor turbulente, sînt explicate printr-o unică consideraţie modelară. Pe baza unui model concret de aplicaţie se arată ce economii pot fi realizate în practică atunci cînd se introduc aditivi macromoleculari în vederea influenţării proceselor de curgere.

DURST, F., HAAS, R., INTERTHAL, W. şi KECK, TH., Chem. — Ing. — Tech., 54, nr. 3, mart. 1982, p. 213—221. E.B.

Experimentări modelare pentru introducerea de jeturi de lichide în sisteme cu şi fără agenţi activi de suprafaţă. Agenţii activi de suprafaţă micşorează apreciabil coeficientul de transfer de masă pe bule de gaze. Deoarece apele reziduale conţin deseori agenţi activi de suprafaţă, este necesar să se determine prin încercări modelare, influenţa lor asupra gazificării la suprafaţă. În lucrări anterioare, autorii au folosit, pe lîngă concentraţii reduse de alcanoli, agenţi activi de suprafaţă neionogeni de tip NOP şi PRO, prin NOP fiind notate produse de reacţie între *p*-nonilfenilglicol şi etilenoxid, iar prin PRO, propilenoxid etoxilat. Asemenea substanţe, chiar în concentraţii reduse ($c_T < 50$ p.p.m. micşorează apreciabil tensiunea interfacială a apei. Încercările modelare ale autorilor au fost efectuate cu aer în soluţie sulfitică şi cu CO_2 în apă şi diferite soluţii apoase. La gazificarea cu un jet de lichid, se produce o permanentă înnoire a interfeţei fazelor la suprafaţa lichidului. Adaosuri de agenţi activi de suprafaţă neionogeni nu micşorează intrarea gazului la sistemele CO_2-apă şi aer-soluţie de Na_2SO_3. Cînd se formează spume, se constată chiar o mărire a transferului de masă.

HOMANN, K. H. şi LIEPE, F., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 4, apr. 1982, p. 186—188. E.B.

Dinamica fluidelor pe talerele sită. Suprafaţa interfacială dintre fazele de lichid şi de vapori pe talerele-sită poate fi mărită prin adăugarea unui grilaj metalic. A fost necesară elaborarea unei metode de calcul a îmbunătăţirii transferului lichid-vapori cu ajutorul acestui procedeu. În acest scop a fost ales studiul unei reacţii chimice între un gaz (bioxid de carbon) şi un lichid (o soluţie de hidroxid de sodiu) pentru identificarea suprafeţei interfaciale şi pentru calculul eficacităţii talerului cu formula propusă de Murphree. Determinările experimentale au fost efectuate conform metodei lui Danckwerts. În acest mod s-a constatat că grilajul metalic are o influenţă majoră pentru stabilizarea condiţiilor hidrodinamice ale talerului-sită, obţinîndu-se o mărire cu circa 8% a suprafeţei interfaciale.

HAQ, M. A., Hydroc. Process., 61, nr. 4, apr. 1982, p. 165—170. I.B.

Direcţii de dezvoltare în tehnica agitării. Tehnica agitării cu obiectivul ei de a accelera procese de transport de materiale şi căldură este formal o operaţie fundamentală în tehnologie, integrîndu-se astfel strîns în cercul de probleme tehnologice ale tuturor ramurilor industriale. Dat fiind acest spectru larg de utilizări, ea nu se poate sustrage dificultăţilor cu care au de luptat, mai mult sau mai puţin direct, toate ramurile industriale şi care sînt legate de aprovizionarea cu materii prime, situaţia energetică şi poluarea mediului ambiant. De aceea, mai mult ca oricînd, agitatorul trebuie să fie bine dimensionat, atît tehnologic, cît şi mecanic. În acest sens sînt de folos organele de agitare speciale, cît şi o cunoaştere detaliată a proceselor tehnice şi chimice. Cu respectarea accentuată a normelor DIN au fost elaborate noi elemente constructive, utilizîndu-se metode pretenţioase de calcul şi de experimentare, cunoscute fiind considerentele de cost şi de securitate în funcţionare.

KIPKE, K. D., Chem. Ind. 105 (XXXIV), nr. 4, 1982, p. 241—242. A.W.

Dezvoltarea cristalizoarelor. Dezvoltarea cristalizoarelor este determinată de modul lor de lucru. Forţa dirijantă pentru formarea germenilor de cristalizare şi creşterea cristalelor este suprasaturarea. O suprasaturare eficientă rezultă din diferenţa între viteza cu care ea este produsă şi acea viteză cu care ea este distrusă de pe suprafaţa cristalelor în creştere. Formarea germenilor de cristalizare şi creşterea cristalelor sînt doi factori care determină repartizarea mărimii cristalelor. Aceasta mai este influenţată şi de durata de şedere a cristalelor. Pentru dezvoltarea cristalizoarelor au importanţă două grupe de parametri: o grupă se referă la cinetica de cristalizare, adică rata de formare a cristalelor, comportarea hidrodinamică şi viteza de creştere; a doua grupă se referă la repartizarea spaţială a masei de cristale, adică masa de cristale, comportarea hidrodinamică şi durata de şedere a cristalelor. Repartizarea spaţială a masei de cristale poate fi descrisă cu ajutorul unor modele fizice şi matematice. Simularea cu ajutorul unor modele propuse s-a dovedit concludentă pentru repartizarea mărimii cristalelor, măsurată atît pe scară pilot cît şi pe scară industrială. La mărirea capacităţii prezintă importanţă optimizarea geometriei cristalizoarelor şi conducerea funcţionării întrucît influenţează puritatea produsului final, consumul de energie şi poluarea mediului înconjurător. De asemenea prezintă perspective reglarea cristalizoarelor cu ajutorul unor microprocesoare.

de JONG, E. J., Chem. — Ing. — Tech., 54, nr. 3, mart. 1982, p. 193—202 E.B

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cercetarea cauzelor impurificării acidului fosforic termic cu compuşi de calciu şi posibilităţi de purificare ale H_3PO_4. S-a stabilit că în producţia acidului fosforic termic, principala sursă de impurificare o constituie fosforul tehnic, impurificat cu compuşi de Ca, Mg, Fe, Al, F, substanţe organice. Alte surse de impurificare, în special cu ioni calciu, pot fi apa tehnologică şi carbonatul de sodiu, folosite în producţia H_3PO_4 şi a tripolifosfatului de sodiu. A fost elaborat un flux tehnologic de purificare a H_3PO_4 de compuşii de calciu, bazat pe precipitarea CaO cu un amestec de H_2SO_4 şi $(NH_4)_2SO_4$. Randamentul de purificare este de peste 85%. Procedeul a fost verificat la scară industrială.

BERCUTOV, A. B., ALDABERGHENOV, M. K. ş.a., Izv. Akad. Nauk Kazah. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 2, mart. — apr. 1982, p. 1—5.

G.G.

Răcirea îngrăşămintelor granulate complexe. Se ştie că o răcire greşită a îngrăşămintelor granulate înainte de stocarea acestora poate influenţa în mod negativ proprietăţile îngrăşămintelor, favorizînd, în special, tendinţa de aglomerare. Pe baza proprietăţilor de absorbţie cunoscute ale îngrăşămintelor NKP—PF de tipul 16:16:16, au fost determinate caracteristicile necesare ale aerului de răcire şi au fost trasate nomogramele corespunzătoare, cu ajutorul cărora se poate stabili regimul tehnologic optim de răcire.

BARTOŠ, V., SZÖCS, L. şi WARADZIN, W., Chem. Prům., 32, nr. 3, mart. 1982, p. 119—123.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Principii de fluxuri de materiale specifice substratului la procedeele de obţinerea metanului pe cale anaerobă. La fermentaţia anaerobă a metanului, combinaţii organice complexe, sub acţiunea diferitelor grupe de bacterii, sînt descompuse în componente cu mase moleculare mici. Substanţele care pot fermenta pe cale anaerobă prezintă un spectru larg de proprietăţi atît biochimice cît şi fizice. Proprietăţile fizice se pot modifica mult ca urmare a degradării substanţei. Prin urmare, comportarea fluid-mecanică a sistemului de substanţe este determinată nu numai de starea iniţială a substratului ci şi de desfăşurarea procesului. Pentru proiectarea bioreactoarelor în vederea obţinerii metanului sînt de aceea concludente criterii specifice substratului. Pentru obţinerea unui cît mai mare procent de gaz dintr-o cantitate dată de substrat sînt necesare o serie de măsuri pentru conducerea procesului, care trebuie luate în funcţie de proprietăţile substratului. În articol sînt prezentate diferite substraturi tipice precum cele mai importante principii de fluxuri de materiale în reactoare anaerobe cu funcţionare continuă, respectiv cvasicontinuă.

BAADER, W., Chem. — Ing. — Tech., 54, nr. 3, mart. 1982, p.222—228.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Pulbere de Cr_2O_3 cu repartiţie granulometrică diferită — Sinteză şi determinare colorimetrică. În principiu, pigmentul de oxid de crom se fabrică din $Na_2Cr_2O_7$ şi sulf, la 980°C, într-un cuptor rotativ, clincherul, în suspensie apoasă, este măcinat într-o moară cu bile şi apoi uscat. Pulberea de α -Cr_2O_3 este folosită drept etalon. Curba ei de remisie este caracterizată printr-un maxim la 535 nm, altul la 410 nm şi o ascensiune puternică în domeniul de unde lungi. A fost cercetată influenţa atmosferei cuptorului asupra proprietăţilor pigmentului. S-a constatat că pulberea de α -Cr_2O_3 are o reactivitate a suprafeţei care este sensibil mărită de o atmosferă oxidantă. Această atmosferă măreşte aciditatea suprafeţei. Acţiunea H_2 nu modifică apreciabil aciditatea suprafeţei şi suprafaţa specifică. Un adaos de germeni de Cr_2O_3 influenţează creşterea cristalitelor în timpul sintezei. Rezultă colective de particule cu o granulaţie medie diferită şi un domeniu granulometric diferit: Evaluarea colorimetrică conduce la o relaţie aproape liniară între intensitatea coloristică relativă şi produsul cu diametrul cel mai răspîndit.

GEISMAR, G., Farbe Lack, 88, nr. 4, apr. 1982, p. 251—253.

E.B.

MEDICAMENTE

Metode de testare a granulatelor. La testarea granulatelor trebuie să se facă distincţie între: caracteristicile fizice, anume: forma şi mărimea particulelor (distribuţia particulelor după mărime, proporţia prafului, suprafaţa specifică, forma particulelor), densităţile aglomeratelor (densitatea reală, densitatea interiorului, densitatea la tasare, parametrii derivaţi de la densitate, porozitatea), conţinutul de umiditate reziduală, şi caracteristicile de comportare, anume: proprietăţi de curgere, rezistenţă, friabilitate, compresibilitate, comportarea la reconstituire, uniformitatea concentraţiei ingredientului activ, stabilitatea la transport. În articol sînt descrise metodele aplicate la Sandoz AG, Basel (Elveţia) pentru testarea caracteristicilor menţionate. Se indică care sînt cele mai importante teste care asigură calitatea conformanţei pentru o anumită compoziţie şi un anumit proces de fabricare.

SUCKER, H., Pharm. Ind., 44, nr. 3, mart. 1982, p. 312—316.

E.B.

Studii asupra comprimării directe a produselor farmaceutice. 8. Influenţa penetrării lichidelor şi umidităţii asupra compoziţiei tabletelor. Studiul a fost efectuat cu scopul de a investiga influenţa pătrunderii lichidelor şi a umidităţii asupra compoziţiei tabletelor în vederea evaluării eficienţei potenţiale a unor agenţi de dezintegrare. Ca excipient a fost ales fosfatul de calciu dihidratat (Emcompress) fiind insolubil în apă, avînd o sorbţie redusă a umidităţii la echilibru şi posibilitatea de mînuire uşoară a tabletelor după absorbirea umidităţii. Ca medicamente au fost alese sulfadiazina, fenacetina şi fenazona, avînd o solubilitate graduată. Ca agenţi de dezintegrare au fost aleşi: gelatina reticulată, amidonul de porumb, polivinilpirolidona reticulată, Explotab şi Amberlite. S-a constatat că penetrarea apei se produce cu atît mai lent cu cît solubilitatea medicamentului este mai mare. Natura agentului de dezintegrare influenţează reţinerea apei si sorbţia umidităţii de către tablete. Reţinerea apei descreşte în ordinea: Explotab > gelatină reticulată > polivinilpirolidonă reticulata > Amberlite > amidon de porumb. Rezultatele sînt, în general, comparabile cu capacitatea de hidratare a agenţilor de dezintegrare puri. Sorbţia umidităţii este cea mai mare la Amberlite, după care urmează polivinilpirolidona reticulată, Explotab, gelatina reticulată şi amidonul de porumb. Rezultatele sînt comparabile cu cele de la sorbţia umidităţii a agenţilor de dezintegrare puri. La stocarea tabletelor la umiditate relativă 100%, s-a observat că durata de dezintegrare creşte în condiţii de umiditate, cu excepţia fenazonă/polivinilpirolidona reticulată, care nu se alterează la stocare în umiditate. În general, gelatina reticulată şi Explotab sînt agenţi de dezintegrare mai buni, în special pentru medicamente greu solubile, decît polivinilpirolidona reticulată şi Amberlite. Polivinilpirolidona reticulată este preferabilă pentru medicamente solubile în apă (fenazona).

GRAF, E., GHANEM, A. H. şi MAHMOUD, H., Pharm. Ind., 44, nr. 2, febr. 1982, p. 200—203.

E.B.

Măsurarea şi evaluarea caracteristicilor formelor la tablete şi drageuri cu ajutorul unei aparaturi simple. Stabilitatea formelor este un criteriu foarte important pentru evaluarea calităţii tabletelor şi drajeurilor. În articol se prezintă o metodă simplă pentru sesizarea şi evaluarea acestui parametru. După această metodă, pătrunderea unei

bare într-o tabletă sau un drageu este mărită pe cale mecanică, printr-un sistem de pîrghii, şi/sau electronică şi transpusă pe un dispozitiv de înregistrare. În principiu, este măsurarea, în condiţii farmaceutice, a rezistenţei la pătrundere, aşa cum se efectuează în industria lacurilor. Metoda permite şi sesizarea înmuierii interiorului tabletei (drageului). Ca urmare, cu ajutorul ei se pot obţine prevederi cu privire la sensibilitatea faţă de umiditate a miezurilor de drageuri, procesele de umflare, influenţa grosimii peliculelor de drageuri etc.

NIEDICK, G. şi HARNISCHFEGER, G., Pharm. Ind., **44**, nr. 2, febr. 1982, p. 197—199.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Presiunea de vapori a unor fracţiuni de ţiţei cu domeniu mic de fierbere. În industria prelucrătoare de petrol, la distilarea ţiţeiului, rafinatelor şi produselor de cracare se ivesc o serie de probleme ale căror rezolvare necesită cunoaşterea presiunii de vapori a unor fracţiuni cu domeniu de fierbere foarte strîns. S-a ajuns la concluzia că fracţiuni cu circa 5 K domeniu de fierbere sînt adecvate pentru studii experimentale referitoare la problemele ridicate. Autorii au folosit pentru cercetări o microaparatură care lucrează după principiul dinamic. La presiunile indicate, probele sînt aduse la fierbere iar cantităţile evaporate de substanţe sînt condensate şi reciclate. Avantajele metodei sînt autodesgazificarea lichidelor în fierbere şi relativa simplitate a dispozitivului de măsurare. Valorile obţinute la experimentări pot fi descrise cu bună exactitate printr-o relaţie Antoine lărgită.

REPS, K. H., HESSELBARTH, M. şi SCHUHMANN, H., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 3, mart. 1982, p. 139—141.

E.B.

Rolul udării în recuperarea rezervelor de ţiţei. Udarea rocilor zăcămintelor de ţiţei este unul dintre cei mai importanţi factori care influenţează curgerea şi recuperarea ţiţeiului. Sînt discutate pe scurt posibilităţile de determinare a gradului de udare şi este prezentat un exemplu care evidenţiază importanţa acestui factor. S-a constatat că fenomenul de udare influenţează direct gradul de recuperare a ţiţeiului din zăcămînt. Gradul de recuperare creşte cînd rocile zăcămîntului sînt udate de apă şi nu de ţiţei. Sînt discutate cauzele fenomenului de udare şi posibilităţile de modificare a acestuia. Determinarea gradului de udare înainte de începerea exploatării unui zăcămînt poate contribui în mare măsură la alegerea metodelor optime de recuperare a ţiţeiului.

SCHONBERGER, K., Erdoel-Erdgas-Z., **98**, nr. 4, apr. 1982, p. 130—135.

I.B.

Detaşarea industriei de ţiţei. Dezvoltarea chimiei pînă la începutul anilor '70 într-un ritm mai rapid decît al produsului social brut s-a bazat pe o aprovizionare crescîndă şi ieftină cu ţiţei şi gaz natural. Chiar după creşterea preţului ţiţeiului din 1973 s-a crezut că plusvaloarea produselor obţinute din petrol va putea asigura livrarea acestor produse pînă la mijlocul secolului următor. Creşterea din '79 a preţului petrolului, cît şi perspectiva creşterilor ulterioare au ridicat însă probleme privind consecinţele economice şi politice ale acordării încrederii pe mai departe petrolului. Prezentul articol analizează unele aspecte tehnice, precum şi economicitatea materiilor prime alternative, ajungînd la concluzia că, în următoarele două decenii, se vor putea obţine carburanţi lichizi, în anumite regiuni corespunzătoare, din cărbuni. O cale a detaşării de ţiţei este producerea de metanol, de olefine şi chimicale pornind de la gazul de sinteză; faţă de înlocuirea posibilă a petrolului prin şisturi bituminoase, nisipuri petrolifere şi cărbune, gazul de sinteză prezintă un mare avantaj, ca sursă de rezerve mică, dar importantă. Transpunerea industrială necesită o strînsă integrare a procedeelor chimice şi a celor de obţinere a carburanţilor.

STRATTON, A., Chem. Ind. **105** (XXXIV), nr. 4, 1982, p. 233—238.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Utilizarea unor agenţi activi de suprafaţă de tipul polimerilor pentru purificarea apelor reziduale industriale recirculate în proces. Una dintre căile uzuale de purificare a apelor reziduale o constituie tratarea acestora cu substanţe superficial active macromoleculare, ca: polietilenamina, poliacrilamina şi copolimerii acesteia, alcoolul polivinilic, polioxietilena ş.a. S-a cercetat eficienţa purificării cu ajutorul polimerilor arătaţi a apelor reziduale din fabricile de flotaţie a fluoritului, CaF_2, avînd un conţinut ridicat de ioni Ca^{2+}, Mg^{2+}, SiO_3^{2-}, Cl^-, F^-, SO_4^{2-}, K^+, Na^+, Al^{3+} precum şi suspensii solide de CaF_2, $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, MgO. S-a constatat că eficienţa maximă în purificare se obţine folosind un adaos de circa 50 mg/l poliacrilamidă.

BEZBORODOV, L. S., JULIN, N. V., GOLOUNIN, A. V. şi ALISOVA, G. N., Izv. Vissih. Ucebn. Zavad., Him. Him. Tehnol., **25**, nr. 3, mart. 1982, p. 370—372.

G.G.

Filtre catalitice pentru micşorarea gradului de poluare datorat motoarelor Diesel. Motoarele Diesel folosesc combustibilul mult mai economic decît motoarele cu aprindere prin scînteie, ceea ce a făcut ca în ultimul timp să crească răspîndirea motoarelor Diesel în diferite domenii de activitate. Deşi în gazele de eşapare de la motoarele Diesel cantitatea de poluanţi gazoşi este redusă, concentraţia de particule solide este foarte mare. În continuarea măsurilor de protecţie a mediului luate în Statele Unite, toate modelele de autovehicule din 1982 trebuie să-şi reducă emisiile poluante la 0,6 g/milă; se prevede pentru 1985 o reducere la 0,2 g/milă. Natura emisiilor poluante este foarte complexă. Sînt prezentate sisteme de tratare a gazelor de eşapament pe baza metalelor din grupa platinei.

ENGA, B. E., Plat. Metals Rev., **26**, nr. 2, apr. 1982, p. 41—57.

I.B.

DIVERSE

Celule solare fotoelectrochimice cu fotoanozi cu structură lamelară. Celulele solare fotoelectrochimice sînt bazate pe joncţiunea lichidă semiconductor-electrolit. Importanţă prezintă alegerea materialelor electrodice rezistente la coroziune. Din punct de vedere fotovoltaic, promiţătoare s-au dovedit dicalcogenurile MoS_2, $MoSe_2$ şi WSe_2. Aceşti compuşi au benzi de energie prohibită cuprinse între 1,4 şi 1,75 eV, care separă două nivele de energie *d* ale atomului metalic. Celulele solare fotoelectrochimice bazate pe joncţiunea semiconductoare cu structură lamelară/iod-iodură oferă avantaje de bună conversie energetică unite cu stabilitate optimă. Prezenţa unor defecte superficiale influenţează, însă, substanţial funcţionarea celulelor solare şi favorizează fotocoroziunea. Rezultatele unor cercetări preliminare efectuate de autori au arătat că un tratament superficial cu agenţi chimici specifici şi/sau folosirea de electroliţi organici pot rezolva o serie de probleme făcînd să se întrevadă posibilitatea dezvoltării celulelor fotoelectrochimice şi folosirea în perspectivă a unor materiale anodice policristaline.

FORNARINI, L., MANDUZIO, L. şi SCROSATI, B., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 1, ian. 1982, p. 8—12.

E.B.

Stocarea chimică a energiei şi termodinamica. Articolul tratează posibilitatea utilizării proceselor termochimice pentru stocarea energiei în domeniul tehnologiilor chimice. Autorul exclude procesele electrochimice şi cele similare. Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească procesele analizate sînt determinate prin metode termodinamice explicîndu-se, printre altele, noţiunile de exergie şi anergie. Se ajunge la concluzia că întotdeauna este necesar să se compare procesul efectiv cu un proces ideal, în scopul de a depista locurile unde au loc pierderile şi de a determina aceste pierderi.

BIDARD, R. A., Magy. Kém. Lapja, **36**, nr. 11, noiem. 1981, p. 580—587

A.W.

Indicatori tehnico-economici '80

14. AZOTATUL DE AMONIU

Procedeul Girdler

Acest procedeu permite obținerea azotatului de amoniu, îngrășămînt, din amoniac anhidru sau gazele reziduale de la fabricarea ureei și acid azotic de 55–60%.

Pentru concentrarea azotatului de amoniu la peste 99% se folosește un evaporator cu film căzător de la baza căruia topitura colectată este pompată la un tambur de granulare denumit spherodizer. În acest tambur azotatul de amoniu topit este pulverizat peste un strat de particule solide ce se rostogolesc continuu formînd granule. Granulele rezultate sînt răcite și sortate. După sortare, pulberile se reîntorc la granulare împreună cu granulele prea mari măcinate în prealabil, în timp ce, granulele de mărimea dorită sînt peliculizate și apoi ambalate. Aerul folosit în granulatoare, evaporator și răcitor este spălat într-un scruber înainte de a fi evacuat în atmosferă.

Avantajele procedeului de granulare constau în faptul că prin schimbarea sitelor de la sortarea granulelor se pot obține o gamă largă de dimensiuni de granule în funcție de necesitatea consumatorilor. Granulele obținute au o duritate sporită putînd fi transportate pneumatic, fără pierderi sensibile prin sfărîmare, iar spălarea aerului înainte de evacuarea în atmosferă, elimină poluarea atmosferei.

Acest procedeu prezintă și o altă variantă de granulare și anume cu ajutorul turnurilor de granulare. În aceste turnuri azotatul de amoniu topit este pulverizat la partea superioară a acestora, picăturile formate solidificîndu-se în cădere în contra curent cu aerul care se introduce pe baza acestora. Granulele colectate la baza turnului sînt răcite și sortate.

În topitura de azotat de amoniu se introduce un aditiv care acționează ca agent de cristalizare pentru a se obține cristale lipsite de tensiuni interne și care stabilizează granulele în timpul răcirii și manipulării acestora. Ca urmare a folosirii acestui aditiv denumit Nucloadd se reduce substanțial consumul de substanțe peliculizante, azotatul de amoniu granulat fiind practic lipsit de praf.

Randamentul global al azotatului de amoniu față de amoniac și acid azotic este de peste 99,5% raportat la azot.

Procedeul descris este aplicat în instalații cu o capacitate de producție de peste 10 000 t/zi azotat de amoniu. Din instalațiile în funcțiune 36 folosesc varianta tehnologică cu turnuri de granulare în timp ce 7 instalații (mai noi) folosesc varianta tehnologică cu tambur spherodizer.

Procedeul U C B

Acest procedeu belgian constă din obținerea în proces continuu a azotatului de amoniu prin neutralizarea acidului azotic cu amoniac cu obținerea simultană a aburului de presiune medie în neutralizator, ca urmare a valorificării căldurii de neutralizare.

În acest procedeu amoniacul lichid este mai întîi evaporat într-un evaporator încălzit cu aburul rezultat din prima treaptă de concentrare a azotatului de amoniu și apoi introdus în reactorul de neutralizare simultan cu soluția de acid azotic de 52–64% preîncălzită cu aburul rezultat din procesul de neutralizare.

Căldura de neutralizare recuperată din reactorul de neutralizare este utilizată după cum urmează:

– la evaporarea unei părți din apa existentă în soluția de acid azotic;

– la obținerea unui abur de medie presiune ce poate fi debitat la alte instalații.

Temperatura, presiunea și concentrația reactanților în reactorul de neutralizare depind de temperatura și concentrația acidului azotic folosit ca materie primă precum și de concentrația finală a soluțiilor de azotat de amoniu obținute. Astfel, în cazul folosirii unui acid azotic de 58% la o temperatură de intrare de 25°C, în vederea obținerii unei soluții de azotat de amoniu de 95%, presiunea de reacție este de 3 at, temperatura de lucru 178°C iar concentrația soluției de azotat de amoniu la evacuarea acesteia din reactor de circa 75,5%. În aceste condiții, excedentul de abur debitat de instalație este de 220 kg/t de azotat de amoniu 100%.

Soluția de azotat de amoniu are un *p*H controlat înainte de a părăsi reactorul pentru a reduce la minim pierderile de azot în timpul concentrării. Concentrarea are loc într-un evaporator cu film căzător cu ajutorul aburului rezultat din reacția de neutralizare.

Randamentul în azotat de amoniu față de amoniac și de acid azotic depășește 99,7%. Manopera necesară întregii instalații este de un operator pe schimb. Consumul de energie electrică este de 1 kw/t de azotat de amoniu. Consumul de apă de răcire este de circa 180 000 kcal/t.

Procedeul descris permite o mare flexibilitate a instalației în sensul că ea poate funcționa la 40–100% din capacitate, fără ca randamentul în azotat de amoniu să fie modificat.

În ceea ce privește investiția, aceasta este apreciată în prețuri 1981 la circa un milion de dolari pentru o instalație cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi azotat de amoniu.

Procedeul descris este aplicat într-o instalație cu o capacitate de producție de 300 000 t/an azotat de amoniu amplasată în Belgia.

M.L.

15. ACIDUL ACRILIC ȘI ESTERII SĂI

Procedeul Nippon Shokubai

Acest procedeu permite obținerea acidului acrilic și a esterilor săi folosind ca materii prime, propilena, aerul și alcooli corespunzători.

Acidul acrilic este produs din propilenă și aer printr-un proces de oxidare catalitică, în reactoare multitubulare cu catalizatorul în pat fix. Reacția de oxidare se desfășoară în două trepte și se realizează în două reactoare montate în serie. Catalizatorul utilizat își menține activitatea și stabilitatea peste patru ani.

Din gazele de reacție rezultate de la cel de-al doilea reactor acidul acrilic este separat prin absorbția acestuia în apă. O parte din gazele reziduale sînt reciclate în reactor. În comparație cu procedeele convenționale de oxidare a propilenei la acid acrilic, care decurg într-o singură treaptă noul procedeu prezintă o serie de avantaje ca:

– economii de aburi și alte utilități;

– obținerea unei concentrații mai mari de acid acrilic în absorber;

– reducerea volumului de ape reziduale.

Procedeul este controlat de un calculator în timp real care asigură respectarea parametrilor optimi de reacție, precum și siguranța instalației.

Din soluția apoasă, acidul acrilic este extras cu ajutorul unui solvent organic. Obținerea acidului acrilic pur din soluția rezultată se realizează prin distilare. Produsul obținut astfel este apt pentru esterificare.

Toate gazele reziduale din proces sînt colectate și arse cu ajutorul unui incinerator catalitic înainte de a fi evacuate în atmosferă, metodă prin care se elimină consumul de combustibil necesar în cazul incinerării directe. Apele reziduale sînt fie incinerate fie tratate biologic.

Dacă se dorește obținerea acroleinei, aceasta se realizează prin preluarea unei părți din gazele ce rezultă din primul reactor de oxidare înaintea introducerii acestora în cel de-al doilea reactor. Aceste gaze sînt răcite și spălate cu apă pentru reținerea acidului acrilic și apoi trecute printr-un al doilea scruber în care acroleina este reținută într-un solvent corespunzător. Apele rezultate din spălarea gazelor din primul scruber, conținînd acid acrilic sînt introduse în instalația de separare a acidului acrilic împreună cu cele provenite din fluxul principal.

Această variantă tehnologică combinată cu obținerea simultană a acroleinei și a acidului acrilic a fost pusă la

punct de compania franceză Ugine Kuhlmann în colaborare cu compania Nippon Shokubai.

În Japonia procedeul descris este aplicat într-o instalaţie de 60 000 t/an acid acrilic. Procedeul a fost concesionat în S.U.A., Franţa, Mexic, China, Taiwan, capacitatea de producţie totală instalată fiind de peste 500 000 t/an acid acrilic.

În cadrul acestui procedeu s-au pus la punct şi noi tehnologii de obţinere a acrilatului de metil şi a acrilatului de etil cu reduceri substanţiale de utilităţi şi al volumului de ape reziduale.

16. *ACRILONITRILUL*

Procedeul Sohio

Acest procedeu permite fabricarea acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi aer, cu posibilitatea de recuperare a acidului cianhidric (de peste 99% puritate) şi a acetonitrilului.

Obţinerea acrilonitrilului prin acest procedeu constă din trecerea unui amestec de propilenă şi aer printr-un reactor umplut cu catalizator în pat fluidizat la temperaturi între 400 şi 520°C.

Gazele rezultate din reacţie sînt spălate cu apă în contracurent într-un scruber. Produsele organice absorbite sînt separate de apă prin distilare, produsul principal rezultat fiind acrilonitrilul brut. Pentru obţinerea acrilonitrilului pur, produsul brut este supus unei fracţionări care separă acidul cianhidric, apa, precum şi fracţiunile mai uşoare şi mai grele decît acrilonitrilul.

Randamentul este atît de bun, încît nu apare necesară reciclarea gazelor nereacţionate.

Catalizatorul folosit în prezent în reactorul de oxidare denumit catalizatorul 41 reprezintă a treia îmbunătăţire faţă de catalizatorul folosit iniţial la industrializarea procedeului. El prezintă avantajul unei selectivităţi superioare permiţînd obţinerea unei cantităţi mai mari de acrilonitril şi respectiv mai mici de acetonitril în comparaţie cu catalizatorii folosiţi anterior.

O nouă îmbunătăţire în sinteza acrilonitrilului a devenit acum posibilă prin folosirea unui catalizator de generaţia a patra (catalizatorul 49) care permite reducerea volumelor de reziduuri.

Procedeul descris necesită utilaje relativ puţin costisitoare, majoritatea fracţionărilor decurgînd la presiunea atmosferică.

Dintr-o tonă de propilenă prin procedeul descris se obţin 900 kg. de acrilonitril şi circa 100 kg. acid cianhidric. Dacă există posibilităţi de valorificare a sulfatului de amoniu şi acesta poate fi valorificat ca subprodus.

Procedeul descris este aplicat industrial în peste 45 de instalaţii pe plan mondial, capacitatea de producţie totală a acestora depăşind 2 750 000 t/an acrilonitril. Capacitatea instalaţiilor variază între 9 000 şi 18 000 t/an acrilonitril.

17. *ADIPONITRILUL*

Procedeul Monsanto

Acest procedeu permite obţinerea adiponitrilului de mare puritate într-un proces continuu ce constă din electrohidrodimerizarea acrilonitrilului.

Procedeul menţionat constă din trei faze: electroliza, recuperarea şi purificarea produsului finit.

În prima fază se introduce într-un electrolit în soluţie apoasă acrilonitril. Electrolitul conţine săruri anorganice, înhibitori de coroziune, săruri cuaternare de amoniu, acrilonitrilul netransformat şi produsele organice rezultate după electroliză. Electrolitul este recirculat încontinuu între celulele de electroliză — separator — celule de electroliză. În separator are loc pe de-o parte separarea oxigenului, iar pe de altă parte a fazei organice care este trimisă la secţia de recuperare. În această secţie faza organică este introdusă într-o primă coloană în care cu ajutorul apei are loc extracţia sărurilor cuaternare de amoniu din faza organică. Aceste săruri sînt reintroduse în electrolit. Masa de adiponitril brut rămasă este introdusă într-o coloană de distilare la presiunea atmosferică pentru separarea acrilonitrilului, nereacţionat şi a propionitrilului de adiponitril. Amestecul de acrilonitril şi propionitril sînt introduşi într-o a treia coloană de separare, de unde acrilonitrilul este reintrodus în circuitul de electroliză iar propionitrilul este izolat ca subprodus.

Purificarea adiponitrilului brut rezultat din a doua coloană se face cu ajutorul a trei coloane de distilare sub vid. În prima coloană se elimină fracţiunile mai uşoare ca succinonitril, metilglutaronitril şi hidroxipropionitril. Adiponitrilul evacuat pe la baza primei coloane este introdus în cea de-a doua coloană în care adiponitrilul se separă de impurităţi cu punct de fierbere mai ridicat, în principal de 4-ciansuberonitril. Întrucît aceste fracţiuni reţin o cantitate relativ importantă de adiponitril, ele sînt supuse unei noi distilări pentru recuperarea adiponitrilului în cea de-a treia coloană. Adiponitrilul colectat din cea de-a doua şi a treia coloană este de o calitate corespunzătoare pentru hidrogenare. Procedeul descris este acoperit de următoarele brevete din S.U.A.: 3830712; 3897318; 3898140; 3960679; 3966566.

18. *ACIDUL 12 AMINODODECANOIC*

Procedeul British Petroleum — Ube Industries

Acest procedeu permite obţinerea monomerului nylon 12 din ciclohexanonă, amoniac, apă oxigenată şi hidrogen.

Procedeul menţionat cuprinde următoarele trei faze:

— peroxidarea ciclohexanonei la peroxidiciclohexilamină;

— piroliza peroxidiciclohexilaminei la acid 11 — cianoundecanoic;

— hidrogenarea acidului 11 cianoundecanoic la acid 12 aminododecanoic.

În faza de peroxidare, ciclohexanona este introdusă într-un reactor cu dispozitiv de amestecare, cu amoniac şi apă oxigenată. Reacţia de peroxidare decurge în prezenţa unui catalizator cu formare de peroxidiciclohexilamină. Din proces rezultă două faze care sînt separate prin decantare: din stratul uleios conţinînd produsul util, acesta se purifică prin spălare cu apă. După purificare, peroxidiciclohexilamina este pulverizată cu ajutorul aburului în reactorul de piroliză unde are loc formarea acidului 11-cianoundecanoic ca produs principal şi a caprolactamei şi a ciclohexanonei ca subproduse.

Produsele rezultate din piroliză sînt răcite şi condensate. Condensatorul este spălat cu apă pentru recuperarea caprolactamei iar stratul uleios de acid 11-cianoundecanoic este tratat cu un solvent pentru recuperarea ciclohexanonei care este reciclată. Soluţia de acid 11-cianoundecanoic este apoi purificată prin cristalizare.

Produsul cristalizat este apoi dizolvat într-un solvent şi supus unui proces de hidrogenare catalitică. Din reactorul de hidrogenare acidul 12-aminododecanoic format este evacuat sub formă solidă şi purificat prin cristalizare, centrifugare şi uscare. Soluţiile rămase conţinînd acid 11-cianundecanoic sînt reciclate la reactorul de hidrogenare împreună cu catalizatorul.

Prima instalaţie de obţinere a acidului 12-aminododecanoic a fost pusă în funcţiune în Japonia în anul 1979.

Hydroc Proc. 11/1981

M.L.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

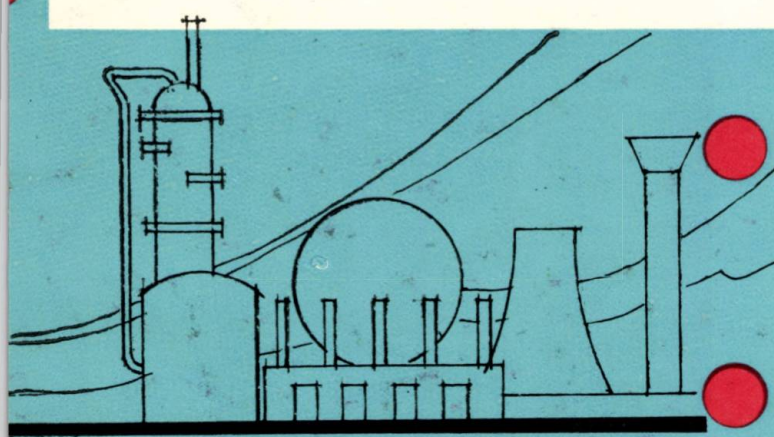
Index 44304

ICPEAR

AUTHORIZED INSTITUTE TO PERFORM RESEARCH AND DESIGN ACTIVITIES FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION PLANTS

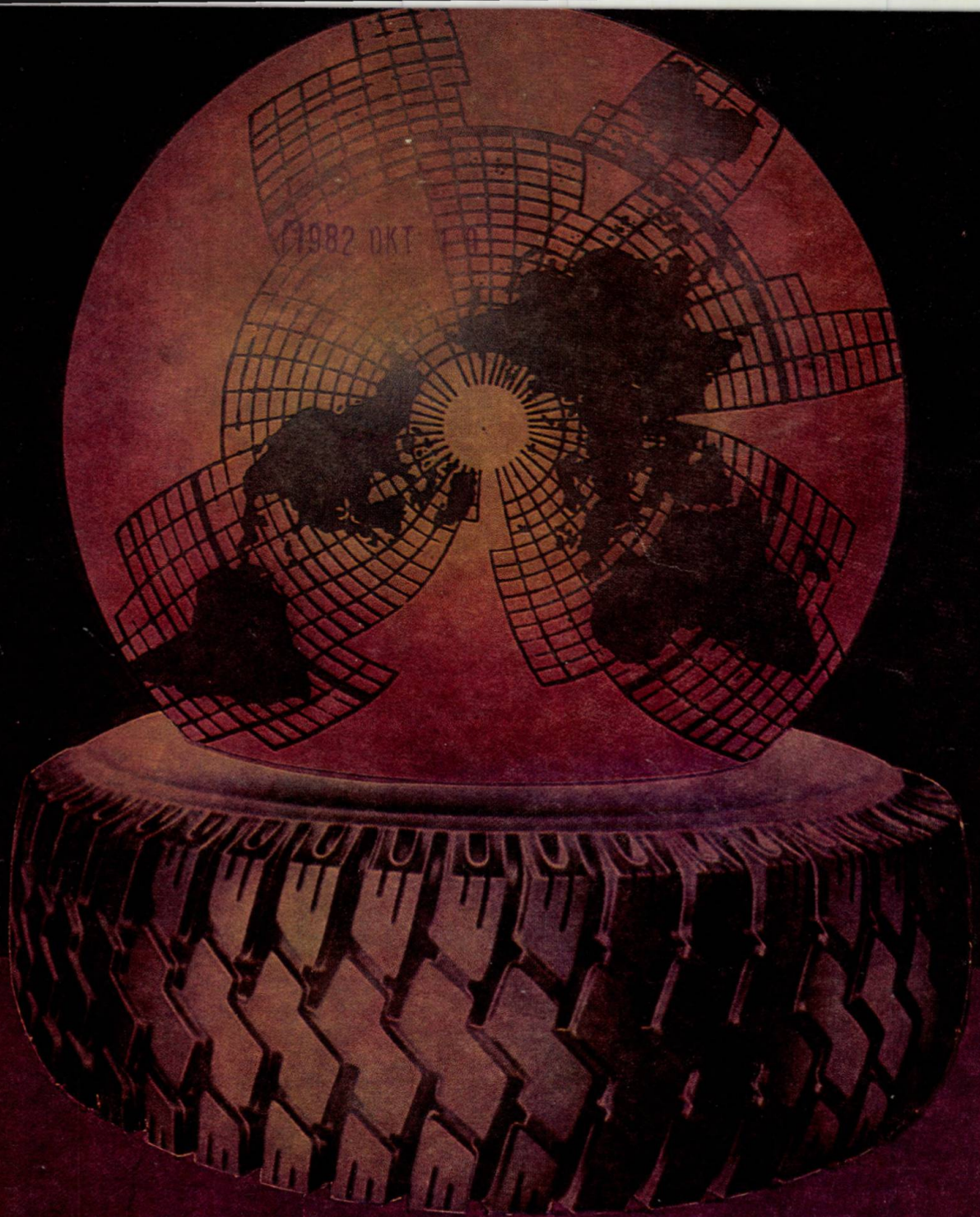
FIELDS OF ACTIVITY:

- INTAKE WATER TREATMENT FOR INDUSTRIES
- INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS
- RECLAIM OF USEFUL PRODUCTS FROM WASTEWATERS AND WASTEGASES



- TOXIC INDUSTRIAL WASTE INCINERATION WITH WASTE HEAT RECOVERY
- DESIGN EQUIPMENT, FEASABILITY STUDIES, SHAPEDRAWINGS, TRENDS AND TECHNICAL EXPERTISES

RESEARCH AND DESIGN INSTITUTE
FOR WASTEWATER TREATMENT PLANTS
246, ION ȘULEA BLVD.—74585
BUCHAREST—ROMANIA • PHONE: 39 53 72; 11 61 08



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

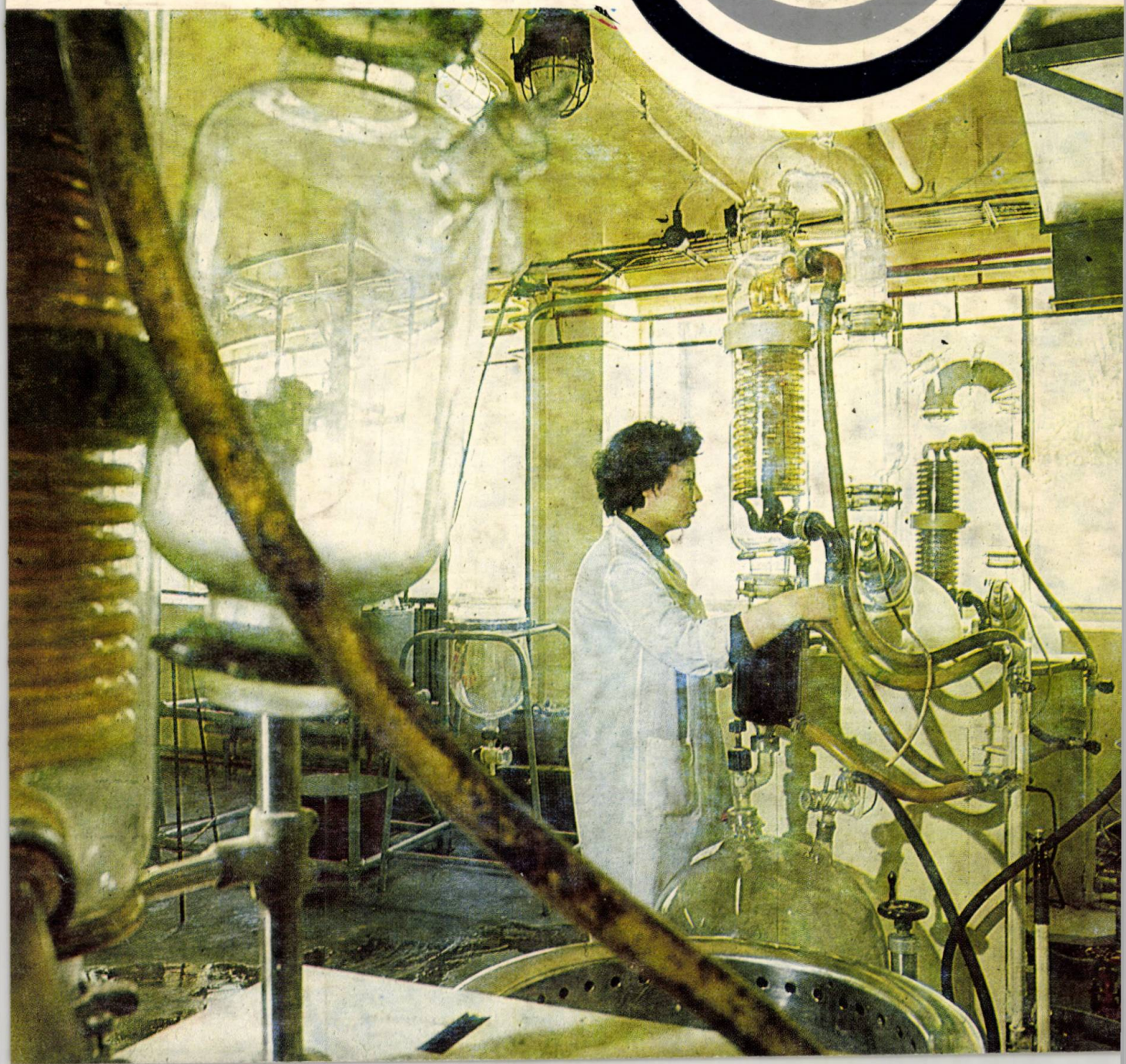
1446

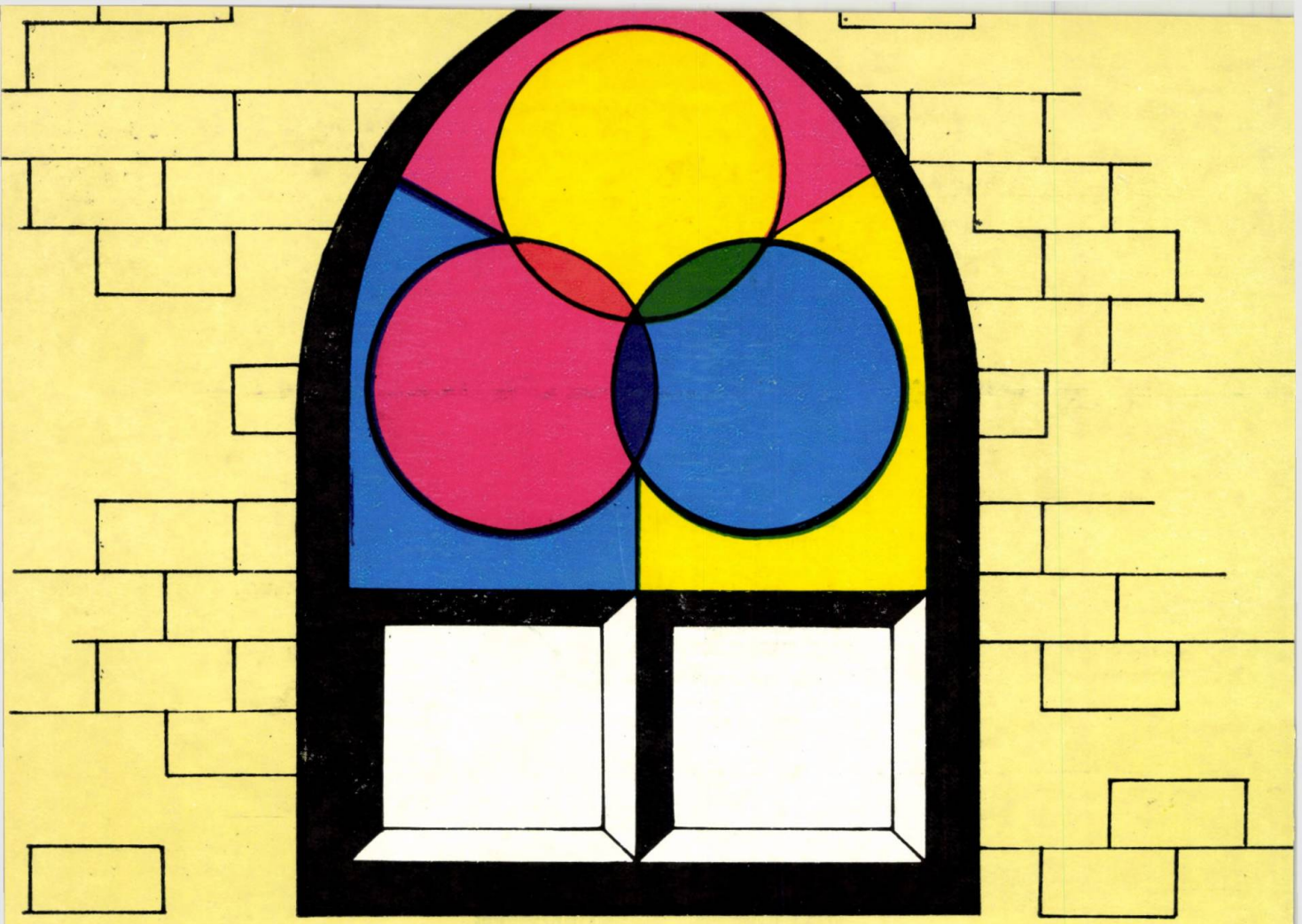
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1982
vol. 33 pag. 801—996
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (9) 801—996 (1982)

9





ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

septembrie 1982
vol. 33 pag. 801—896
Chem. Abstr.:
RCBUAU 33 (9) 801—896 (1982)

9

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Vizite de lucru ale tovarăşului Nicolae Ceauşescu în unităţi ale industriei chimice 805

M. IOVU şi G. MARINESCU
Biscetoeteri. Produse de condensare ale 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoli 811

Ş. SAIDAC, P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU şi M. ZAHARIA
Contribuţii la sinteza 2-cian-4-nitroanilinei. I. Aspecte privind obţinerea 2-cian-4-nitroanilinei din isatină 816

T. CHIRILĂ
Structura şi analiza conformaţională a 1,3-dioxanilor-5,5-disubstituiţi. I. Sinteza şi caracterizarea unor 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani 820

V. NICU şi S. DRĂGAN
Îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic din copolimerii destinaţi obţinerii de schimbători de anioni 826

Ş. ZUCA, I. GALASIU şi M. TERZI
Studiul proceselor anodice la electroliza topiturilor criolit-alumină 830

A. BÂLDEA şi G. NIAC
Cinetica reducerii oxidului de azot cu carbon de diferite proveninenţe 835

L. FILIPESCU, F. DANEŞ, M. SZANTO şi M. MUNTEANU
Regimul tehnologic modificat şi o nouă bază de proiectare a coloanei de carbonatare din industria sodei 840

E. CHIVULESCU şi GH. BURGHELEA
Determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{12}—C_{18} prin piroliză—cromatografie gazoasă 846

S. NEAGOE şi L. ANTONESCU
Determinarea plumbului din benzine prin spectrofotometrie de absorbţie atomică 850

N. BOLD şi A. TUDOR
Determinarea spectrofotometrică a B(III) cu violet de pirocatehină 854

E. MORARU, M. CIOROMELA şi T. HODIŞAN
Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire. Separarea zaharurilor pe straturi impregnate 857

M. TEODORESCU
Propagarea ruperii prin solicitări repetate într-un oţel de recipiente 859

SCURTE COMUNICĂRI

M. PARAIRA
Detecţia ionilor de Cu(II) în fază solidă pe parcursul reacţiei solid-topitură în prezenţă de uree 863

V. VINOKUROV şi C. IONESCU
Aspecte privind transalchilarea toluenului în prezenţa fenolului 864

S. CREŢU, G. POPESCU, M. BALCAN şi A. LUPU
Săruri cuaternare de amoniu pe bază de alchilamine etoxilate cuaternizate 866

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

B. A. DOLGOPLOSK
Realizări şi perspective în domeniul sintezei cauciucurilor 868

• **Brevete 819, 873** • **Recenzii 804, 810, 825, 839, 867** • **Noutăţi pe meridiane 875** • **Documentare 882** •

Coperta: Întreprinderea de medicamente Biofarm — Bucureşti. Aspect interior

CONTENTS

Editorial 805

M. IOVU, C. MARINESCU

Bisketoethers. Condensation Products of 4,4′-bis(chloroacetyl)diphenyl with Phenols 811

Ş. SAIDAC, P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU, M. ZAHARIA

Contributions to the Synthesis of 2-cyan-4-nitroaniline. I. Obtention of 2-cyan-4-nitroaniline from Isatine 816

T. CHIRILĂ

Structure and Conformational Analysis of 1,3-dioxanes 5,5-disubstituted. I. Synthesis and Characterization of Some 5-ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxanes 820

V. NICU, S. DRĂGAN

Removal of 2-ethylhexanol from the Copolymers Used for the Anion Exchanger Preparation 826

S. ZUCA. I. GALASIU, M. TERZI

Investigation of Anodic Processes from the Electrolysis of Cryolite-alumine Melts 830

A. BĂLDEA, G. NIAC

Kinetics of Nitric Oxide Reduction by Different Kinds of Carbon 835

L. FILIPESCU, F. DANEŞ, M. SZANTO, M. MUNTEANU

Modified Technological Regime and a New Design Basis for the Carbonation Column in the Soda Industry 840

E. CHIVULESCU, C. BURGHELEA

Structure Determination of Some Quaternary Ammonium Salts Based on Amines C_{12}—C_{18} by Gaseous Chromatography Pyrolysis 846

S. NEAGOE, L. ANTONESCU

Determination of Lead in Gasolines by Atomic Absorbtion Spectrophotometry 850

N. BOLD, A. TUDOR

Spectrophotometric Determination of B(III) with Pyrocatechol Violet 854

E. MORARU, M. CIOROMELA, T. HODIŞAN

Indigenous Kieselgur Used as Stationary Phase in Thin Layer Chromatography. III. Separation of Saccharides on Impregnated Layers 857

M. TEODORESCU

Propagation of Repeated Stress Failure in a Steel for Vessels 859

BRIEF REPORTS

M. PARAIRA

Detection of Cu(II) Ions in Solid Phase During the Solid-melt Reaction in the Presence of Ureea 863

V. VINOKUROV, C. IONESCU

Aspects Regarding the Toluene Transalkylation in the Presence of Toluene 864

S. CREŢU, G. POPESCU, M. BALCAN, A. LUPU

Quaternary Ammonium Salts Based on Quaternized Oxethylated Alkylamines 866

SCIENCE PROGRESS REPORTS

B. A. DOLGOPLOSK

Achievements and Prospects in the Ruber Synthesis 868

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C·P. 12—202, România
COVER: Biofarm Plant – Bucharest. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

Переговая статья 805

М. ИОВУ и К. МАРИНЕСКУ.

Бискетоэфиры. Продукты конденсации 4,4′-бис(хлорацетил)бифенила с фенолами 811

Ш. САЙДАК, П. ГЕОРГЕ, А. СЭВУЛЕСКУ и М. ЗАХАРЬЯ.

Вклад в синтез 2-циан-4-нитроанилина. I. Некоторые особенности получения 2-циан-4-нитроанилина из изатина 816

Т. КИРИЛЭ.

Структура и конформационный анализ 5,5-двухзамещенных 1,3-диоксанов. 1. Синтез и характеристика некоторых 5-этил-5-гидроксиметил-1,3 диоксанов. 820

В. НИКУ и С. ДРЭГАН.

Удаление 2-этилгексилового спирта из сополимеров, предназначенных для получения анионообменников. 826

Ст. ЗУКА, И. ГАЛАШИУ и М. ТЕРЗИ.

Исследование анодных процессов при электролизе расплавов криолит оксиь алюминия. 830

А. БЫЛДЯ, и Г. НЬЯК.

Кинетика восстановления окиси азота углеродом различного происхождения. 835

Л. ФИЛИПЕСКУ, Ф. ДАНЕШ, М. Ш. САНТО и М. МУНТЯНУ.

Модифицированный технологический режим и новая база проектирования колонны карбонатации в содовой промышленности 840

Е. КИВУЛЕСКУ, и Г. БУРГЕЛЯ.

Определение структуры некоторых четвертичных солей аммония на основе аминов C_{12}—C_{18} методом пиролиз — газхроматография 846

С. НЯГОЕ и Л. АНТОНЕСКУ.

Определение свинца в бензинах спектрофотометрией атомной абсорбции 850

Н. БОЛД и А. ТУДОР.

Спектрофотометрическое определение B(III) с помощью пирокатехин фиолетового 854

Е. МОРАРУ, М. ЧОРОМЕЛА и Т. ХОДИШАН.

Применение кизельгура собственного происхождения в качестве стационарной фазы в тонкослойной хроматографии. III. Разделение сахаров на пропитанных слоях. 857

М. ТЕОДОРЕСКУ.

Распространение трещин при повторных усилиях в стали для приемников 859

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ПАРАИРА.

Обнаружение ионов Cu(II) в твердой фазе в ходе реакции твердое тело — расплав в присутствии мочевины 863

В. ВИНОКУРОВ и К. ИОНЕСКУ.

Исследование некоторых особенностей переалкилирования толуола в присутствии фенола 864

С. КРЕЦУ, Г. ПОПЕСКУ, М. БАЛКАН и А. ЛУПУ.

Четвертичные соли аммония на основе кватернизованных этоксилированных алкиламинов 866

НАУЧНИАЯ АКТУАЛКЬНОСТЬ

Б. А. ДОЛГОПЛОСК.

Достижения и перспективы в области синтеза каучука 868

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România
ОБЛОЖКА: Предприятие Биофарм — Бухарест. Внутрении вид.

INHALT

Leitartikel 805

M. IOVU, G. MARINESCU

Biszetoäther. Kondensationsprodukte des 4,4′ -bis (Chlorazetyl) Biphenils mit Phenolen 811

Ş. SAIDAC, P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU, M. ZAHARIA

Beiträge zur Synthese des 2-Zyan-4-Nitroanilins I. Aspekte in bezug auf die Gewinnung des 2-Zyan-4-Nitroanilins aus Isatin 816

T. CHIRILĂ

Struktur und Konformationsanalyse 5,5-disubstituierter 1,3-Dioxane. I. Synthese und Kennzeichnung einiger 5-Äthyl-5-Hydroximethyl-1,3-Dioxane 820

V. NICU, S. DRĂGAN

Beseitigung des 2-Äthylhexylalkohols aus Mischpolymeren für die Herstellung der Anionenaustauscher 826

ST. ZUCA, I. GALASIU, M. TERZI

Erforschung der anodischen Prozesse bei der Elektrolyse der Kryolith-Aluminiumoxidschmelzen 830

A. BĂLDEA, G. NIAC

Kintetik der Reduktion des Stickstoffoxyds mit Kohlenstoff verschiedener Herkunft 835

L. FILIPESCU, F. DANEŞ, M. SZANTO, M. MUNTEANU

Abgesändeter technologischer Betriebszustand und eine neue Entwurfsgrundlage des Karbonizators in der Sodaindustrie 840

E. CHIVULESCU, GH. BURGHELEA

Bestimmung der Struktur einiger quaternärer Ammoniumsalze auf Grund von C_{12}—C_{18}-Aminen durch Pyrolyse Gaschromatographie 846

S. NEAGOE, L. ANTONESCU

Nachweis des Bleis in Benzinen durch atomare Absorptionsspektrophotometrie 850

N. BOLD, A. TUDOR

Spektrophotometrischer Nachweis des B(III) mit Pyrokatechin-Violett 854

E. MORARU, M. CIOROMELA, T. HODIŞAN

Verwendung der einheimischen Kieselgur als Stationärphase in der Dünschichtchromatographie. III. Trennung der Zuckerstoffe auf imprägnierten Schichte- 857

M. TEODORESCU

Fortpflanzung der Rissbildung bei wiederholter Beanspruchung in einem Behälterstahl 859

KURZBERICHTE

M. PARAIRA

Ermittlung der Kupferionen (II) in solider Phase entlang der Reaktion Fest-Schmelze in Anwesenheit des Harnstoffes 863

V. VINOKUROV, C. IONESCU

Untersuchung einiger Aspekte in bezug auf die Transalkylierung des Toluols in Anwesenheit des Phenols 864

S. CREŢU, G. POPESCU, M. BALCAN, A. LUPU

Quaternare Ammoniumsalze auf Basis quaternisierten etoxylierten Alkylamine 866

AKTUELLES AUS W SSENSCHAFT

B. A. DOLGOPLOSK

Leistungen und Perspektiven im Bereich der Kautschuksynthese 868

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131 Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

TITELBILD: Arzneimittelfabrik Biofarm—Bukarest. Innenansicht.

SOMMAIRE

Editorial 805

M. IOVU, G. MARINESCU

Biscétoéthers. Produits de condensation du 4′,4-bis (chloracétyl) biphényl à phénole 811

Ş. SAIDAC, P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU, M. ZAHARIA

Contributions à la synthèse de la 2-cyan-4-nitroaniline. I. Aspects concernant la préparation de la 2-cyan-4-nitroaniline de l'isantine 816

T. CHIRILĂ

Structure et analyse conformationnelle des 1,3-dioxanes 5,5-disubstitués. I. Synthèse et caractérisation de quelques 5-éthyle-5-hydroxymethyle- 1,3-dioxanes 820

V. NICU, S. DRĂGAN

Elimination de l'alcool 2-éthylhexylique des copolymères destinés à lapréparation des échangeurs d'anions 826

ST. ZUCA, I. GALASIU, M. TERZI

Etude des processus anodiques à l électrolyse des coulées cryolithe-alumine 830

A. BĂLDEA, G. NIAC

Cinétique de la réduction de l'oxyde d'azote à carbon de différentes provenances 835

I. FILIPESCU, F. DANEŞ, M. SZANTO, M. MUNTEANU

Régime technologique modifié et une nouvelle base de projection du carbonateur dans l'industrie de la soude 840

E. CHIVULESCU, GH. BURGHELEA

Détermination de la structure de quelques sels quaternaires d'ammonium à base d'amines C_{12}—C_{18} par pyrolyse -chromatographie gaseuse 846

S. NEAGOE, L. ANTONESCU

Détermination du plomb des essences par spectrophotométrie d'absorption atomique 850

N. BOLD, A. TUDOR

Détermination spectrophotométrique du B(III) à violet de pyrocatéchine 854

E. MORARU, M. CIOROMELA, T. HODIŞAN

Utilisation du kieselguhr indigène comme phase stationnaire dans la chromatographie en couche mince. III. Séparation des sucres à couches imprégnées 857

M. TEODORESCU

Propagation de la rupture par sollicitations répétées dans un acier de récipients 859

BREVES COMMUNICATIONS

M. PARAIRA

Détection des ions de Cu(II) en phase solide pendant la réaction solide-coulée en présence de l'urée 863

V. VINOKUROV, C. IONESCU

Etude de quelques aspects concernant la transalkylation du toluène en présence du phénol 864

S. CREŢU, C. POPESCU, M. BALCAN, A. LUPU

Sels quaternaires d'ammonium à base d'alkylamines éthoxylées quaternisées 866

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

B. A. DOLGOPLOSK

Réalisations et perspectives au domaine de la synthèse des caoutchoucs 868

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

LA COUVERTURE: La fabrique de médicaments Biofarm—Bucarest. Aspect intérieur.

recenzii

C. LITEANU, S. GOCAN, A. BOLD: **Separatologie analitică.** Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981, 440 pag.

În general, sistemele complexe de analiză implică trei etape, şi anume: prelevarea şi pregătirea probei, separarea şi măsurarea. Dintre cele trei etape ale analizei, separarea are cele mai mari implicaţii în analiza unui material. Metodele de determinare directă a componenţilor, cum ar fi electrozii ioni-sensibili, au aplicabilitate numai în cazul speciilor ionice, dar şi în aceste cazuri există interferenţe; alte metode cu aplicabilitate limitată sînt absorbţia atomică, spectroscopia etc. În majoritatea amestecurilor complexe de substanţe organice, biologice, polimeri naturali şi sintetici etc., însă, etapa de separare devine obligatorie. Astăzi, există un număr mare de metode de separare care şi-au găsit aplicabilitate practică. În cadrul fiecărei metode există o serie de tehnici distincte de separare. Această varietate de procese elementare de separare este rezultatul diversităţii sistemelor de analizat care a impus utilizarea celor mai variate fenomene fizico-chimice în rezolvarea acestora. Metodele de separare pot fi grupate, conform autorilor, în trei categorii, avînd în vedere procesele de bază: metode de separare bazate pe echilibrul între faze, unde se valorifică diferenţa dintre proprietăţile de repartiţie a componenţilor amestecului între două faze în contact şi nemiscibile; metode de separare bazate pe viteza de transport, unde sînt implicate proprietăţile cinetice ale componenţilor din amestec, acestea incluzînd vitezele de difuziune prin bariere (membrane), vitezele de migrare într-un cîmp electric, gravitaţional sau termic; metode de separare bazate pe natura procesului şi metode de separare a materialelor granulare. La baza acestor metode de separare stau adesea procese mecanice. Separarea particulelor se face, în general, după forma sau mărimea lor. Procesele de separare, aşa cum s-a menţionat, joacă un rol decisiv în analiza diferitelor amestecuri. În general, metodele de determinare nu sînt specifice, de aceea este necesară îndepărtarea unor componenţi care interferează cu componentul de determinat. În alte cazuri, este nevoie de izolarea unor compuşi necunoscuţi, în vederea caracterizării lor ulterioare, sau de analiza completă a unui amestec complex, necunoscut, prin separarea componenţilor, urmată de analize de structură şi determinări cantitative. Tehnicile de separare au fost elaborate în funcţie de proprietăţile amestecurilor de separat: masă moleculară, volatilitate şi alte proprietăţi. Complexitatea tehnicilor de separare este corelată cu proprietăţile componenţilor de separat. În cazul izomerilor optici, separarea lor poate fi realizată cu mare dificultate. În alte cazuri, proprietăţile componenţilor sînt atît de diferite încît separarea poate fi realizată printr-o tehnică simplă (distilare).

În prima parte a cărţii se prezintă probleme generale legate de unele aspecte ale echilibrului de separare şi ale transferului de masă. În partea a doua, sînt cuprinse metodele de separare bazate pe echilibrul dintre faze, cum ar fi: cromatografia bazată pe repartiţia gaz-lichid, cromatografia bazată pe absorbţia la interfaţa gaz-solid, cromatografia de repartiţie lichid-lichid, cromatografia de absorbţie lichid-solid, procese de separare bazate pe schimbul ionic, cromatografia prin excluziune sterică, cromatografia de afinitate, fracţionată prin curgere în cîmp, extracţia cu solvenţi, flotaţia ionică, formarea compuşilor de incluziune şi extracţia capilară termică pe suport. În partea a treia sînt expuse unele metode bazate pe viteza de transport, cum ar fi: electroforeza, spectrometria de masă şi ultracentrifugarea zonală.

Cartea se adresează în egală măsură chimiştilor analişti şi cercetătorilor care lucrează în laboratoarele de chimie, biologie, farmaceutice, sanitare, alimentare, metalurgice, hidrologice, energetice, agricole, miniere, controlul mediului etc.

D. I. MARCHIDAN

GH. BARBATU şi V. IONESCU: **Cercetarea operaţională în întreprinderile industriale**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, 192 pag.

Lucrarea prezintă rezultatele obţinute de autori la elaborarea şi implementarea unor modele de cercetare operaţională în practica conducerii întreprinderilor. Întreprinderea este considerată ca un sistem complex, constituit din unităţi funcţionale (producţie, desfacere etc.), în care se urmăreşte realizarea unui scop comun, fiecare unitate utilizînd anumite resurse şi metode de folosire a acestora pentru îndeplinirea atît a propriilor obiective, cît şi a obiectivului general. Analizînd cu ajutorul cercetării operaţionale modalitatea de utilizare cît mai eficientă a acestor resurse (materiale şi umane), pentru realizarea obiectivelor proprii fiecărui compartiment al întreprinderii cît şi a obiectivului general al acesteia, se oferă conducerii posibilitatea motivării ştiinţifice a deciziilor.

Utilizarea calculatoarelor face posibilă modelarea fidelă a problemelor la dimensiuni reale, precum şi studiul soluţiilor în funcţie de rezultatele obţinute la un moment dat sau în funcţie de situaţiile neprevăzute care pot apărea pe parcurs. De regulă, conducerii îi sînt furnizate variante de soluţii ale aceleiaşi probleme, cu modificări de parametri, decizia optimă urmînd a fi luată în funcţie şi de alte elemente necuprinse în model.

Lucrarea are în vedere şi cercetarea operaţională aplicată la ingineria industrială, precum şi la modelarea matematică a proceselor tehnologice.

Pe lîngă consideraţii asupra modelelor de programare matematică, lucrarea prezintă cazuri particulare rezolvate cu ajutorul programării liniare, ca: determinarea planului de producţie al unei secţii din cadrul unui combinat, optimizarea croirii într-o fabrică de ambalaje, optimizarea selectării ofertelor şi programării importurilor de ţiţei, condiţionarea motorinelor destinate exportului, optimizarea fabricării combustibilului pentru focarele industriale, optimizarea cupajării vinurilor, determinarea potenţialului electrostatic periculos şi a incendiilor la vehicularea lichidelor inflamabile în secţiile industriale etc.

Se prezintă modul de aplicare a teoriei afectării în practica industrială, la optimizarea repartizării navelor maritime din danele portuare, la optimizarea exploatării flotei maritime şi la optimizarea utilizării echipelor de docheri în porturi. Optimizarea deciziilor din activitatea industrială cu ajutorul metodelor de simulare se exemplifică prin dimensionarea laboratoarelor industriale cu personal de colectare a mostrelor şi prin aplicarea metodei Monte-Carlo la dimensionarea cu utilaje de transport a unei secţii de exploatare portuară.

Privind utilizarea statisticii matematice în practica industrială, se prezintă metode ce au condus la prelucrări statistice de date, pe care se bazează: metoda de reglare a contoarelor volumetrice, normarea muncii în procesele aleatoare cu ajutorul corelaţiei multiple (acord colectiv la descărcarea produselor petroliere şi chimice lichide din cisterne CF; modelarea matematică specifică manipulării produselor petroliere în rafinării şi baze de export), metode utilizînd corelaţia multiplă la determinarea indicelui de viscozitate Dean Daviz al uleiurilor minerale, determinarea susceptibilităţii la etilare a benzinelor, determinarea cifrei octanice a benzinelor naturale, determinarea cifrei cetanice a motorinelor etc. Se dau aplicaţii ale teoriei grafurilor în întreprinderile industriale la determinarea rutei minime în aprovizionarea cu combustibili şi lubrifianţi, organizarea lucrărilor de reparaţii în sistemul de distribuţie a produselor petroliere, stabilirea reţelei de alimentare cu apă a atelierelor dintr-o întreprindere industrială. Teoria jocurilor se nominalizează prin jocuri statistice aplicate la controlul calităţii produselor industriale.

Teoria stocurilor este prezentă în carte prin determinarea stocurilor de siguranţă în aprovizionarea întreprinderilor şi aplicarea metodei de simulare Monte Carlo la optimizarea stocurilor unei întreprinderi.

Teoria aşteptării în practica industrială este tratată aplicat la reducerea timpului de staţionare a navelor şi optimizarea servirii beneficiarilor la staţiile PECO.

Trebuie reţinut că modelele cercetării operaţionale sînt deosebit de eficiente, practica confirmînd acest lucru, dacă ele abordează problemele de ansamblu ale sistemului (întreprinderii) şi dacă aceste probleme sînt abordate competent-inter disciplinar, sesizîndu-se toate aspectele şi propunîndu-se în acelaşi timp şi soluţii de rezolvare a acestora.

Lucrarea se adresează inginerilor, economiştilor, specialiştilor din întreprinderi şi tuturor celor care în activitatea lor profesională au de rezolvat probleme de conducere apărute în activitatea curentă a întreprinderilor industriale.

ARIADNA GHEORGHIU

La Întreprinderea de prelucrare a materialelor plastice

Vizite de lucru ale tovarășului Nicolae Ceaușescu în unități ale industriei chimice

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a întreprins, la 2 iulie a.c., o vizită de lucru în județul Suceava.

Împreună cu secretarul general al partidului, la vizită au participat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Constantin Dăscălescu, Iosif Banc, Emil Bobu și Constantin Olteanu.

În zona industrială a orașului Suceava a fost vizitată Întreprinderea de fire artificiale. Vizita s-a axat pe analiza principalelor probleme legate de lucrările de construcții-montaj, în scopul finalizării grabnice a întregii investiții. Unitatea — o adevărată premieră pe aceste meleaguri sucevene — face parte, împreună cu cele care se construiesc în această perioadă la Brăila și Dej, dintr-un program de producere a firelor artificiale, inițiat la indicația secretarului general al partidului.

La sosire, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost salutați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Dumitru Popa, ministrul construcțiilor industriale, Valeriu Momanu, directorul centralei de resort, de membri ai conducerii întreprinderii, de numeroși oameni ai muncii — constructori, montori, operatori, electroniști.

În fața machetei întreprinderii, directorul unității, Ioan Cușnir, l-a informat pe tovarășul Nicolae Ceaușescu despre stadiul de aducere la îndeplinire a acestei importante investiții, arătînd că ea a fost realizată în proporție de 70 la sută. Pe parcursul vizitării instalației de preparare a vîscozei, a secției de maturație și filaturii, secretarul general al partidului a apreciat gradul de încărcare cu instalații și utilaje a spațiului de producție, ca și soluțiile constructive aplicate pentru asigurarea unei iluminări naturale optime.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de modul de realizare a întregului program de producere a firelor artificiale și a apreciat că este necesar să se urgenteze lucrările, atît la această întreprindere, cît și la cele aflate în construcție în celelalte județe. În acest sens, secretarul general al partidului a indicat să se ia toate măsurile necesare pentru ca, față de programul prezentat, lucrările să fie devansate, să se urgenteze livrarea utilajelor necesare în așa fel încît întreprinderea să producă pînă la finele acestui an.

★

În orașul Fălticeni a fost vizitată ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ, unitate care racordează fostul tîrg moldovenesc de odinioară la ritmul atît de intens al industriei chimice românești. Această nouă întreprindere se realizează pe baza unor proiecte și tehnologii moderne, concepute și elaborate de specialiștii unor unități ale prestigiosului Institut central de chimie, care aduce o contribuție hotărîtoare la dezvoltarea și modernizarea industriei noastre chimice.

Ministrul industriei chimice a prezentat secretarului general al partidului, prin intermediul unor panouri, stadiul actual și perspectivele de dezvoltare ale unității.

Analizînd, împreună cu factorii de răspundere, problemele pe care le ridică dezvoltarea întreprinderii în actualul cincinal, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut specialiștilor, constructorilor, să-și concentreze eforturile în direcția reducerii termenelor de execuție a noilor instalații, a diminuării consumurilor de energie și combustibili.

Conducerea întreprinderii a informat că viitoarele instalații, realizate aproape în totalitate de industria noastră constructoare de mașini, vor funcționa tot pe baza unor tehnologii originale, de înaltă eficiență, care vor permite, între altele, diminuarea consumurilor de energie. În timpul dialogului s-a subliniat că în centrul preocupărilor chimiștilor stau problemele atingerii, în cel mai scurt timp, a capacităților prevăzute în proiecte, precum și realizarea unei producții de calitate, competitivă atît pe piața internă, cît și pe cea externă. Colectivul întreprinderii, care și-a onorat obligațiile de plan pe primul semestru, îndeplinind sarcinile la producția netă, productivitatea muncii, cheltuielile materiale, precum și la alți indicatori, este hotărît să realizeze în mod exemplar planul pe întregul an.

Directorul întreprinderii, Mihai Apostol, a invitat apoi pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe tovarășa Elena Ceaușescu să viziteze unele dintre principalele capacități de producție, între care instalațiile de metacrilat și polimetacrilat de metil. În timpul vizitei s-a indicat factorilor de răspundere să efectueze o analiză temeinică privind domeniile de utilizare a polimetacrilatului de metil, pentru ca acest produs valoros să fie folosit numai acolo unde se justifică eficiența sa economică. De asemenea, au fost examinate cîteva variante de amplasare a unora dintre noile capacități ale întreprinderii, în scopul utilizării cît mai raționale a terenului.

★

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a vizitat la 7 august a.c. importante întreprinderi din Capitală.

Împreună cu secretarul general al partidului, la vizită au participat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Constantin Dăscălescu, Emil Bobu, Gheorghe Oprea și Gheorghe Pană.

Printre unitățile vizitate s-a aflat și ÎNTREPRINDEREA DE PRELUCRARE A MASELOR PLASTICE. Aici tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea de partid și de stat au fost salutați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Ion Vagă, directorul unității, de membri ai conducerii centralei industriale de profil și întreprinderii.

Vizita a început în expoziția care cuprinde aproape 1 300 de produse finite realizate aici, precum și panouri ilustrînd succesele obținute de oamenii muncii pe linia introducerii polimerilor tehnici în fabricație. Gazdele au relevat că, pentru a îndeplini sarcina trasată de secretarul general al partidului cu prilejul vizitei efectuate în 1978, de a se reduce pe toate căile importul și, totodată, de a asigura creșterea ponderii produselor industriale, au pus în valoare efortul de creație tehnică românească, rod al colaborării dintre cercetare și producție, o contribuție însemnată avînd în acest sens Institutul central de chimie.

Au fost vizitate, în continuare, cîteva secții de producție. La atelierul de sculărie și matrițe, conducătorul partidului și statului nostru a subliniat necesitatea de a se asigura în continuare creșterea ponderii articolelor din mase plastice pentru construcția de mașini, electrotehnică și electronică, de a se crea, pe această platformă, o secție de scule și matrițe care să acopere nu numai necesarul întreprinderii, ci și al altor unități bucureștene.

În atelierul de injecție medie a reținut atenția bacul pentru acumulatori introdus recent în fabricația de serie. Noul produs, premieră pentru economia noastră națională, care se realizează într-o gamă de șase tipodimensiuni, înlocuiește bacurile tradiționale din bachelită, are o greutate cu 75 la sută mai mică decît vechiul produs, asigură posibilitatea automatizării procesului de producție la beneficiar.

Constatînd că secția de fabricare a bacurilor de acumulatori nu oferă spațiu suficient și stînjenește procesul de producție al celorlalte ateliere, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut să se analizeze posibilitatea creării unei capacități în spațiul întreprinderii beneficiare — „Acumulatorul". S-a apreciat, de asemenea, că secția de articole medicale ar putea funcționa pe platforma industrială Dudești, evitîndu-se în felul acesta noi investiții.

★

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a întreprins în zilele de 11 și 12 august a.c. o vizită de lucru în județul Argeș.

Împreună cu secretarul general al partidului, președintele Republicii, la vizită au participat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Emil Bobu, Ion Dincă, Gheorghe Oprea. Una dintre unitățile vizitate a fost ÎNTREPRINDEREA DE BIOPROTEINE din Curtea de Argeș. La sosirea în întreprindere — una din remarcabilele creații ale ultimilor ani — înalții oaspeți au fost salutați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, de Florin Ghițescu, primarul orașului.

Directorul unității, Marin Nistor, a prezentat stadiul de execuție a lucrărilor la acest nou obiectiv economic, date despre producția obținută la primele linii tehnologice intrate în producție. Moderna unitate argeșeană produce furaje proteice din derivate petrochimice furnizate de combinatele din țara noastră. S-a subliniat că instalațiile produc la un nivel de eficiență superior celui prevăzut în proiecte.

Pe parcursul vizitării unor secții, gazdele au informat că experimentările făcute au demonstrat valoarea nutritivă ridicată a furajelor produse pe baza acestei tehnologii. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a analizat la fața locului, împreună cu specialiștii unității, posibilitatea de extindere a acestei capacități care să asigure o folosire mai bună a derivatelor petrochimice, în condiții de maximă eficiență economică.

Secretarul general al partidului a apreciat gradul de înzestrare a întreprinderii, dotarea ei cu instalații de înalt nivel tehnic, ceea ce oferă condiții optime de muncă și a indicat să se găsească soluții ca anumite părți din utilaje să fie confecționate din mase plastice, evitîndu-se în acest fel consumul de metal.

Felicitînd tînărul colectiv de la Întreprinderea de bioproteine pentru realizările obținute, secretarul general al partidului a cerut, în același timp, să fie luate toate măsurile ca, încă în acest an, unitatea să producă la întreaga capacitate, să se acorde în continuare o atenție sporită eliminării importului, reducerii consumurilor de materii prime și energie, pentru a-și îndeplini în cele mai bune condiții sarcinile ce îi revin în acest an și pe întregul cincinal.

La COMBINATUL DE FIBRE SINTETICE din Cîmpulung-Muscel, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați de ministrul industriei chimice, de reprezentanți ai conducerii centralei industriale și ai întreprinderii. Unitate a industriei noastre chimice, combinatul a fost construit la indicația secretarului general al partidului, în vederea valorificării superioare a unor materii prime obținute în cadrul Combinatului petrochimic-Pitești și a folosirii forței de muncă disponibile din zonă.

Directorul centralei de resort, Valeriu Momanu, a informat despre stadiul îndeplinirii programului pe ramură privind producția de fibre sintetice, menționînd că, prin măsurile întreprinse, în anul viitor vor fi atinse cifrele prevăzute pentru actualul cincinal.

Directorul unității, Aurel Damian, a prezentat stadiul actual și perspectivele dezvoltării combinatului. Noua unitate chimică este dotată cu utilaje și instalații de înaltă productivitate și complexitate tehnică, realizate în marea lor majoritate în țară, iar noile tehnologii aplicate au fost elaborate și experimentate de specialiștii Institutului central de chimie.

S-au vizitat apoi principalele secții de producție ale combinatului. În cea de sinteză a poliesterului, directorul general al Institutului central de chimie, Maria Ionescu, a prezentat secretarului general al partidului eficiența noilor tehnologii de obținere a acestei materii prime prin policondensare. Specialiștii au înfățișat profilul și modul de funcționare a celor

La Combinatul petrochimic-Pitești

două linii tehnologice de fibre sintetice și a celei de granule poliesterice, integrate deja în circuitul productiv, cărora li se vor adăuga, pînă la finele anului în curs, două linii similare. În continuare s-au vizitat secțiile de filare și de etirare a polimerului, dotate cu utilaje și instalații furnizate integral de unitățile constructoare de mașini din cadrul Centralei industriale de fire și fibre sintetice de la Săvinești.

Apreciind înaltul grad de automatizare a proceselor tehnologice, buna funcționare a instalațiilor și calitatea superioară a produselor obținute aici, precum și faptul că instalațiile date în exploatare au atins într-un timp scurt parametrii proiectați, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut conducerii ministerului de resort să asigure materia primă necesară pentru ca toate liniile de fabricație aflate în funcțiune sau prevăzute să fie integrate în circuitul productiv pînă la finele acestui an să poată lucra la întreaga lor capacitate. În același timp, s-a indicat să fie continuată acțiunea de asimilare în țară a unor piese și repere de complexitate ridicată, printre care și sitele filtrante pentru polimeri, de diversificare a sortimentelor de fibre, concomitent cu îmbunătățirea permanentă a calității acestora.

La Pitești a fost vizitată o mare unitate industrială — COMBINATUL PETROCHIMIC. Aici, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost salutați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Adrian Stoica, adjunct al ministrului, director general al centralei de profil, Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, de membri ai conducerii combinatului.

Secretarul general al partidului a fost informat de directorul acestei importante unități, Gheorghe Dinu, că, în spiritul indicațiilor primite, în centrul atenției tuturor lucrătorilor combinatului se situează problemele valorificării superioare a materiilor prime, în primul rînd a țițeiului, diversificarea producției și îmbunătățirea continuă a acesteia. Combinatul piteștean, care a înregistrat față de 1975 o creștere cu 40 la sută a valorii produselor obținute dintr-o tonă de țiței și realizează peste 40 de sortimente de produse petroliere și petrochimice, se situează în prezent pe primul loc în țară în domeniul valorificării țițeiului.

Au fost înfățișate, de asemenea, succesele obținute în primele 7 luni din 1982 — îndeplinirea și depășirea planului la producția netă, export, investiții și la alți indicatori — realizări ce atestă hotărîrea petrochimiștilor de a-și onora cu cinste sarcinile ce le revin pe întregul an și în actualul cincinal.

A fost subliniat, în acest cadru, aportul de seamă al specialiștilor unităților Institutului central de chimie la dezvoltarea și modernizarea combinatului, la lărgirea gamei de produse și valorificarea superioară a materiilor prime, care au elaborat și pus aici în practică numeroase tehnologii originale de mare eficiență. Pe baza cercetărilor ICECHIM, în combinat lucrează cu bune rezultate o instalație de terpolimeri, cauciuc cu proprietăți deosebite, cu largi utilizări, îndeosebi în producția de articole tehnice pentru autovehicule, eliminîndu-se astfel importul. S-a menționat că institutul are în cadrul combinatului un centru propriu permanent de cercetare.

Secretarului general al partidului i-au fost prezentate preocupările conducerii combinatului, ale specialiștilor săi de a realiza programul de investiții, în acest an fiind prevăzute a intra în circuitul productiv nouă obiective, cu implicații însemnate pentru industria noastră chimică și alte ramuri ale economiei naționale.

Gazdele au invitat pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe tovarășa Elena Ceaușescu să viziteze cîteva din numeroasele instalații ale celor două sectoare ale combinatului — de prelucrare a țițeiului și cel petrochimic.

S-a făcut o oprire la instalația de *n*-parafină, materie primă pentru producerea de bioproteine utilizate la îmbunătățirea hranei animalelor, instalație prevăzută cu un grad înalt de automatizare, conducerea procesului său tehnologic fiind realizată de calculator.

În dialogul avut pe platforma instalației cu conducerile ministerelor industriei chimice și construcțiilor de mașini, cu specialiștii, tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat necesitatea sporirii producției acestei valoroase materii prime. S-a indicat să se asigure, prin construirea de noi instalații și dezvoltarea celor existente, dublarea producției de *n*-parafine pentru producerea de proteine și sporirea producției la sortimentul de *n*-parafine destinate fabricării detergenților. Referindu-se la sarcinile industriei constructoare de mașini, secretarul general al partidului a cerut ca aceasta să realizeze instalațiile respective și, în același timp, să asigure producerea unei game de turbocompresoare, care, cu mici adaptări, să poate fi utilizate în toate domeniile petrochimiei.

La o instalație aflată în probe tehnologice, cea de izomerizare a metaxilenului și de separare a paraxilenului, produse menite să asigure dezvoltarea și diversificarea bazei de materii prime pentru industria de fire și fibre, secretarul general al partidului a cerut specialiștilor care lucrează aici să depună toate eforturile pentru ca instalația să intre în circuitul productiv și să atingă parametrii proiectați în timpul cel mai scurt. De asemenea, s-a indicat ministrului de resort să se asigure o mai rațională repartizare în cadrul unităților chimice a unor instalații în vederea prelucrării — pe cît este posibil pe aceeași platformă — a materiilor prime pentru evitarea transportului lor. Un exemplu de acest fel îl constituie prelucrarea granulelor de poliester.

Secretarul general al partidului a indicat să se ia măsuri în vederea realizării de către industria noastră constructoare de mașini a unui turbocompresor care să permită instalației de cracare catalitică să lucreze la capacitatea prevăzută.

Pe parcursul vizitei a fost evidențiată, totodată, necesitatea elaborării unui program de cercetare în vederea diversificării în continuare a producției, pentru reducerea consumurilor de materii prime, materiale și energie, creșterea competitivității pe plan mondial a produselor noastre petrochimice, pentru valorificarea superioară a tonei de țiței supus prelucrării.

★

La 30 august 1982, tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut o vizită de lucru în județul Brașov. La această vizită a fost însoțit de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Iosif Banc, Emil Bobu, Ion Dincă, Petru Enache.

Primul obiectiv vizitat a fost COMBINATUL CHIMIC „VICTORIA." La sosire, înalții oaspeți au fost întîmpinați de Iustin Rogoz, adjunct al ministrului industriei chimice, de reprezentanți ai conducerii centralei industriale de profil și ai consiliului oamenilor muncii din unitatea vizitată.

Dialogul purtat de secretarul general al partidului cu specialiștii chimiști s-a axat pe probleme legate de modul cum se acționează pentru îndeplinirea sarcinilor de plan pe anul în curs, de rezultatele obținute în cadrul acțiunii de diversificare și modernizare a producției, de reducere a consumurilor materiale și de energie, de perfecționare a întregii activități economice.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost informat de către directorul combinatului, Ion Trăistaru, că chimiștii acționează cu hotărîre pentru a menține întreprinderea lor în rîndul celor fruntașe pe ramură, aspirînd la un loc cît mai de frunte în întrecerea socialistă. Rezultatele înregistrate de la începutul anului dovedesc hotărîrea lor de a face totul pentru a ieși învingători din această emulație ce a cuprins întreaga țară în întîmpinarea Conferinței Naționale a partidului. Principalii indicatori de plan, pe perioada care a trecut din acest an, au fost îndepliniți și chiar depășiți. Planul la producția netă a fost realizat în proporție de 109,4 la sută, iar la producția marfă vîndută și încasată în proporție de 106,6 la sută. Este subliniat faptul că, în ultimul deceniu și jumătate, combinatul chimic „Victoria" și-a triplat producția. Produsele noi și reproiectate reprezintă acum circa 70 la sută din totalul producției. Nomenclatorul de fabricație include peste 120 de produse — o gamă largă de rășini, nitrolacuri și lacuri, schimbători de ioni pentru dedurizarea și demineralizarea apei, produse chimice auxiliare și de mic tonaj, catalizatori. Eșantioane din aceste produse, ca și utilaje și piese de schimb realizate în cadrul acțiunii de autodotare — produse din teflon, armături placate cu teflon și propilenă, armături din siluminiu au fost reunite într-o sugestivă expoziție amenajată pe platforma combinatului.

Secretarul general al partidului a fost informat că prin fabricarea acestor utilaje și piese de schimb în cadrul unității a fost eliminat în totalitate importul, obținîndu-se însemnate economii valutare.

În continuare, secretarului general al partidului i-au fost prezentate fazele de producție și perfecționările aduse la instalațiile metanol 3 și 4, dotate aproape în totalitate cu echipamente și utilaje realizate de întreprinderile de profil din țară. A fost subliniat faptul că, prin îmbunătățirile constructive și de fabricație, au fost reduse simțitor costurile de producție și consumurile de energie, realizîndu-se pe această cale o eficiență mult sporită.

Dialogul secretarului general al partidului cu chimiștii din județul Brașov, început la Victoria, a continuat la MARELE COMBINAT DE PROFIL DIN MUNICIPIUL FĂGĂRAȘ. În drum spre această unitate, coloana oficială de mașini a străbătut principalele artere ale orașului — localitate care în ultimii 17 ani și-a sporit potențialul industrial, ajungînd, în acest an, la o producție în valoare de peste 4,2 miliarde lei, față de circa 800 milioane în 1965, precum și zestrea edilitară și socială cu mai mult de 6 000 de apartamente, cu noi școli, spitale și alte așezăminte sociale și de cultură.

La sosirea la combinat, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați de Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, Aurelian Vlad, prim-secretar al comitetului municipal de partid, de membri ai conducerii unității, de numeroși chimiști și oameni ai muncii din localitate.

În fața unor panouri și grafice, tovarășului Nicolae Ceaușescu i-a fost prezentat de către Teodor Șuteu, directorul combinatului, modul în care chimiștii făgărășeni au transpus în fapte indicațiile date cu prilejul vizitei precedente. Concentrarea eforturilor specialiștilor, ale întregului colectiv spre reducerea consumului de energie electrică — combinatul fiind unul din marii consumatori de energie din județ — și a consumului de gaz metan se materializează în rezultate meritorii. Deși la sfîrșitul actualului cincinal se va înregistra o creștere a producției și a valorificării gazului metan cu 50 la sută, se va consuma numai 80 la sută din energia electrică și gazul metan

utilizate la nivelul anului 1980. Au fost înfățișate, de asemenea, rezultatele dobîndite în domeniul valorificării superioare a unor resurse secundare, între care acidul sulfuric rezidual, al recuperării de metale rare și prețioase din catalizatori, tehnologiile speciale elaborate în acest scop, printre care se remarcă cea de recuperare a cuprului.

În continuare, secretarului general al partidului i-au fost prezentate unele din cele peste 300 de sortimente ce se produc la combinatul din Făgăraș, între care rășini fenolice pentru industria de abrazive, lacuri folosite la turnarea unor piese de mare precizie, noi tipuri de insecticide, de produse chimice folosite la fabricarea anvelopelor și în unele ramuri ale industriei ușoare. Totodată, au fost înfățișate cîteva din realizările de seamă înregistrate de specialiștii combinatului în direcția asimilării și fabricării de piese și utilaje de mare complexitate tehnică.

Gazdele au raportat că pe primele opt luni s-a obținut o depășire a planului la producția-marfă cu 15 milioane lei și că sînt asigurate condiții pentru îndeplinirea integrală a planului anual.

Unul din momentele importante ale dialogului tovarășului Nicolae Ceaușescu cu chimiștii combinatului a avut loc la noua fabrică de amoniac — unitate realizată la indicația secretarului general al partidului. Aici a fost analizat stadiul atingerii parametrilor tehnico-economici ai instalației. Gazdele au raportat că fabrica, dotată aproape în întregime cu utilaje realizate în țară, îndeosebi de întreprinderile de mașini grele și „Grivița roșie" din Capitală și de Întreprinderea de utilaj chimic din Ploiești, și-a depășit parametrii planificați. Tehnologia avansată a noii capacități a condus la o importantă reducere a consumului de energie electrică pe tona de amoniac.

Apreciind această realizare, secretarul general al partidului a cerut specialiștilor să acorde în continuare atenție reducerii consumului de energie electrică și creșterii gradului de chimizare a gazului metan.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost invitat, de asemenea, să viziteze și alte unități componente ale combinatului, între care instalația de placare a metalelor — obiectiv finalizat pe baza indicației secretarului general al partidului, dată la precedenta vizită de lucru. Înzestrată cu utilaje fabricate de industria noastră constructoare de mașini, instalația realizează table placate folosite la confecționarea unor utilaje chimice, contribuind de pe acum la diminuarea anuală a efortului valutar al țării. Adresînd specialiștilor felicitări pentru operativitatea și modul de transpunere în practică a acestei instalații, secretarul general al partidului a cerut conducerii combinatului să dezvolte capacitatea și să asigure producerea de tablă placată cu grosimi pînă la 150 de mm, față de 35 mm cît se realizează în prezent, în vederea satisfacerii în mai bune condiții a nevoilor economiei cu asemenea produse. S-a indicat ca extinderea capacității să se înfăptuiască numai cu instalații produse în țară, care și-au confirmat calitățile și eficiența.

Pe parcursul vizitei a fost înfățișată, de asemenea, activitatea desfășurată de specialiștii centrului de cercetare din combinat al Institutului central de chimie, activitate concentrată îndeosebi în direcția asimilării de noi produse și materii prime pentru industriile de coloranți, mase plastice, pesticide și altele, îmbunătățirii continue a calității produselor și diminuării importurilor.

Următorul obiectiv a fost ÎNTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC FĂGĂRAȘ.

A fost a patra vizită pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu o face în această unitate, fiecare întîlnire a secretarului general al partidului cu colectivul de aici marcînd momente de cea mai mare însemnătate în viața întreprinderii și a oamenilor ei. Pe baza indicațiilor și orientărilor tovarășului Nicolae Ceaușescu, I.U.C.-Făgăraș a cunoscut o continuă extindere și modernizare, devenind, în scurtă vreme, o marcă de prestigiu, un furnizor important de instalații și echipamente chimice. Producția sa a sporit, în ultimii ani, de circa trei ori. Totodată, s-au îmbunătățit permanent condițiile de muncă și de trai ale celor ce lucrează în întreprindere.

La aceste realizări ale colectivului s-a referit, în timpul vizitei, Ion Angelescu, adjunct al ministrului industriei chimice, precum și directorul întreprinderii, Ion Constantinescu. S-a subliniat că eforturile muncitorilor și specialiștilor s-au concentrat și se concentrează în vederea îndeplinirii, în mod exemplar, a sarcinii de răspundere ce le-a fost încredințată — echiparea industriei chimice românești, în plin progres, cu utilaje complexe și de o ridicată valoare tehnică, dintre care multe sînt unicate, produse pentru prima dată în țara noastră. Astfel, făcînd dovada unei bune pregătiri profesionale, colectivul întreprinderii a realizat și livrat, atît economiei naționale, cît și la export, mașini de confecționat anvelope, rezervoare pentru gaze lichefiate, schimbători de căldură, prese hidraulice, economizori, reactori catalitici, robinete industriale de diferite tipuri și cu multiple utilizări, pompe centrifugale, aparatură de comandă pneumatică, armături și piese de schimb din oțel inoxidabil și din oțeluri înalt aliate, alte produse apreciate de beneficiarii interni și de peste hotare. S-a arătat că, în prezent, sînt în curs de a fi asimilate alte utilaje, între care se remarcă autocisterna de transportat oxigen, argon și azot în stare lichidă. Gazdele au relevat că producerea în țară a instalațiilor și utilajelor respective a contribuit la reducerea considerabilă a importului de astfel de produse. S-a subliniat că între factorii care au condus la obținerea acestor rezultate se numără raționalizarea și optimizarea proceselor de fabricație, aplicarea unor procedee avansate, organizarea mai judicioasă a producției și a muncii, folosirea mai eficientă a capacităților existente, gospodărirea mai chibzuită a materiilor prime, materialelor, combustibilului și energiei.

După prezentarea acestor realizări, care a avut loc în fața unor grafice și standuri special amenajate, analiza a continuat în cîteva secții de bază ale întreprinderii. Aici, tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au urmărit fazele mai importante ale procesului de elaborare a utilajului chimic.

Pretutindeni, tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au fost primiți de muncitori cu profunde sentimente de bucurie, de stimă și prețuire.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au răspuns cu căldură acestor manifestări entuziaste.

Noile întîlniri ale tovarășului Nicolae Ceaușescu cu muncitori și specialiști din industria chimică, cu factori de răspundere din centrale și minister au prilejuit o amplă analiză a modului în care se acționează pentru realizarea sarcinilor de plan pe anul în curs, pentru aplicarea fermă a noului mecanism economico-financiar și perfecționarea continuă a autoconducerii muncitorești, precum și stabilirea măsurilor ce se impun pentru înfăptuirea prevederilor actualului cincinal în condițiile unei înalte eficiențe și calități. Analiza, efectuată în sprijinul exigențelor tot mai mari pe care le ridică înfăptuirea amplului program de edificare a socialismului, a evidențiat cu putere hotărîrea fermă a colectivelor de oameni ai muncii din întreprinderile chimice de a-și mobiliza și mai mult eforturile în vederea transpunerii neabătute în viață a istoricelor hotărîri ale Congresului al XII-lea al P.C.R., a sarcinilor izvorîte din magistrala expunere a tovarășului Nicolae Ceaușescu la plenara lărgită a C.C. al P.C.R. din 1—2 iunie a.c.

recenzie

E. JERCAN. **Analiza cromatografică.** Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1982, 280 pag.

Revoluţia tehnico-ştiinţifică impune în cercetarea chimică fundamentală şi aplicativă o perfecţionare continuă a procedeelor de analiză, caracterizate prin parametri înalţi de sensibilitate şi eficacitate. În contextul acestei necesităţi, cromatografia se înscrie ca o metodă de separare şi de analiză eficientă şi rapidă, răspunzînd astfel performanţelor solicitate, deoarece permite rezolvarea unor probleme analitice complexe, printre care unele inabordabile pe altă cale.

Lucrarea este concepută ca o sinteză unitară a teoriilor şi a principalelor metode cromatografice înregistrate în ultimul timp pe plan mondial. Materialul din carte este organizat în două părţi şi şapte capitole, acordîndu-se spaţii corespunzătoare temelor abordate.

În prima parte a lucrării intitulată,, Echilibrul de distribuţie şi dinamica migrării cromatografice", dezvoltată în trei capitole, sînt prezentate aspectele teoretice ale metodei cromatografice. În primul capitol cititorul este iniţiat asupra principiului metodei cromatografice, asupra caracteristicilor şi asupra parametrilor de bază ce reflectă eficienţa separării. Capitolul al doilea conţine cele mai importante particularităţi legate de distribuţia interfazică, fenomene de interfaţă şi forţe intermoleculare, în cazul principalelor procedee cromatografice: cu fază staţionară solidă activă, cu fază staţionară lichidă cu diferite polarităţi, prin schimb ionic şi prin mecanismul de excludere-difuziune. În capitolul al treilea se analizează dinamica migrării şi rezoluţia în cromatografie. Migrarea diferenţială a componenţilor este explicată ca fiind rezultatul unui număr mare de transferuri interfazice, în contextul curgerii prin umplutura coloanei cromatografice. Astfel, eficienţa separării este tratată în condiţiile dinamice ale migrării, care generează fenomene difuzionale de dispersie cu efecte negative asupra compactităţii zonelor. Capitolul se încheie cu indicarea factorilor de eficienţă şi de optimizare, precum şi cu exemple de determinare a principalilor parametri experimentali.

În partea a doua a lucrării sînt prezentate diferite tehnici cromatografice şi aplicaţiile lor. În capitolul al patrulea se tratează cromatografia pe coloană în fază lichidă prin diferite mecanisme de bază şi anume: adsorbţie pe fază staţionară solidă activă; repartiţie între două faze lichide: distribuţie selectivă prin schimb ionic; separări în raport cu dimensiunile moleculare; retenţii prin afinităţi specifice. În capitolul cinci este dezvoltată cromatografia în fază gazoasă pe fază staţionară lichidă, pe fază solidă activă şi cu faze în regim supercritic. În capitolul al şaselea sînt descrise procedeele cromatografice pe hîrtie şi pe strat subţire privite în mod comparativ, Pentru toate aceste tehnici cromatografice se indică principiile metodologice, aparatura şi se dau informaţii sub formă de tabele asupra tipurilor de suporturi de faze staţionare şi de solvenţi, ceea ce uşurează selecţionarea lor în funcţie de necesităţi. Totodată, pentru fiecare procedeu se specifică modul de analiză şi se arată efectele celor mai importanţi factori care influenţează eficienţa separării. Capitolul al şaptelea este consacrat aplicaţiilor metodelor cromatografice, oferindu-se exemple semnificative selecţionate astfel încît să reprezinte posibilităţile practice ale acestor metode şi performanţele lor. De asemenea, în acest capitol sînt incluse criterii de alegere a celei mai indicate metode cromatografice în funcţie de probă, cu scopul orientării cercetătorilor în marea diversitate de tehnici.

Lucrarea se remarcă printr-un nivel ştiinţific ridicat, prin implicaţiile practice ale materialului expus şi prin îndrumările concrete rezultate din corelarea teoriei cu practica. Cartea se adresează cercetătorilor chimişti sau de alte specialităţi fiind utilă în laboratoare de diferite profiluri, ca: chimie, biologie, medicină, farmacie, chimie alimentară, protecţia mediului ambiant, metalurgie etc.

V. CROITORU

A. J. BARD, şi L. R. FAULKNER. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. **Metode electrochimice. Principii şi aplicaţii.** John Wiley and Sons, New York, 1980, 717 pag.

Răspunsul unui sistem chimic la perturbări prin semnale electrice poate furniza informaţii utile asupra compoziţiei sistemului, proprietăţilor redox, cineticii şi mecanismului reacţiilor, fenomenelor interfaciale etc. Astfel de informaţii sînt necesare pentru studierea sau realizarea unor dispozitive cu importanţă practică (surse electrochimice de energie, sisteme pentru sinteze electrochimice) în studiile asupra coroziunii şi acoperirilor galvanice şi pentru determinări analitice. Pornind de la aceste considerente, autorii au conceput lucrarea sub forma unui manual cuprinzător şi coerent, în care se tratează ansamblul de metode utilizate în electrochimia experimentală. Primele capitole sînt consacrate fundamentărilor teoretice ale electrochimiei. Astfel, după o privire generală asupra proceselor de electrod (capitolul 1) se prezintă termodinamica celulelor electrochimice (capitolul 2), cinetica reacţiilor de electrod (capitolul 3) şi transferul de masă prin migrare şi difuziune (capitolul 4). Astfel cititorul este familiarizat cu noţiunile de bază necesare pentru parcurgerea capitolelor următoare. Un spaţiu larg (capitolele 5—7) este acordat metodelor care nu implică modificări ale compoziţiei chimice în masa electrolitului, denumite de autori tehnici de lucru cu microelectrozi. În această categorie se includ metodele de studiu la potenţial controlat, clasate în metode cu salt de potenţial (capitolul 5) şi metode cu baleiaj de potenţial (capitolul 6) Fiecare clasă de metode este subdivizată în funcţie de natura semnalului măsurat şi de modul de măsurare. Astfel, în cadrul metodelor cu salt de potenţial se disting două metode principale: cronoamperometria şi voltametria cu eşantionarea curentului. Polarografia clasică şi tehnicile polarografice cu impulsuri derivă în mod logic din cea de-a doua metodă. Tot aici se tratează metodele coulometrice şi cronoamperometria cu dublu salt de potenţial.

Metodele cu baleiaj de potenţial, repreuzentate în primul rînd prin voltametria cu baleiaj liniar, permit acumularea rapidă de date necesare pentru trasarea suprafeţelor curent-timp-potenţial. Voltametria ciclică, inclusă în aceeaşi categorie, s-a dovedit a fi deosebit de utilă în studiul reacţiilor de electrod complicate. Un ultim capitol consacrat tehnicilor de lucru cu microelectrozi (capitolul 7) prezintă metode de studiu la curent controlat, în diverse variante.

Urmează un capitol dedicat metodelor cu convecţie forţată, metode care permit efectuarea măsurătorilor în regim staţionar, prezentînd unele avantaje de ordin teoretic şi practic, dar şi numeroase complicaţii datorate apariţiei unor parametri suplimentari. Discuţia este axată în jurul proprietăţilor şi aplicaţiilor electrodului-disc rotit.

Capitolul 9, consacrat metodelor bazate pe conceptul de impedanţă, prezintă tehnicile de studiu în care perturbarea sistemului electrochimic se realizează cu ajutorul semnalelor periodice de mică amplitudine. Aceste metode, utile pentru determinarea parametrilor cinetici ai proceselor de electrod, au numeroase aplicaţii analitice (polarografia în curent alternativ). Se remarcă posibilităţile oferite de aplicarea transformării Fourier sau a transformării Laplace la prelucrarea datelor experimentale.

În capitolul 10 sînt descrise o serie de metode caracterizate prin modificarea compoziţiei electrolitului în timpul experimentului. Astfel de metode sînt utilizate atît în analiza chimică (electrogravimetria, coulometria, analiza prin redizolvare electrochimică) cît şi în electrochimia preparativă.

Influenţa reacţiilor chimice cuplate cu transferul de sarcină este tratată separat (capitolul 11), punîndu-se în evidenţă posibilităţile de studiere a reacţiilor în soluţii prin metode electrochimice. Structura interfeţei metal-electrolit şi fenomenele de adsorbţie în electrochimie sînt discutate în capitolul următor. Se prezintă şi principiile de bază ale instrumentaţiei electrochimice (capitolul 13). Deosebit de interesante şi actuale sînt problemele tratate în capitolul 14, consacrat experimentelor spectrometrice şi fotochimice în electrochimie. În încheiere, în două apendice se prezintă cîteva metode matematice utilizate în tratarea problemelor de electrochimie şi principiile simulării digitale a proceselor electrochimice.

Lucrarea are un pronunţat caracter didactic, remarcîndu-se efortul autorilor de a încadra metodele electrochimice într-o sistematizare şi terminologie unitară. Fiecare capitol este însoţit de numeroase exerciţii, multe dintre ele concepute pe baza unor lucrări recent publicate.

F. G. BĂNICĂ

MIRCEA IOVU
GABRIELA MARINESCU

Biscetoeteri. Produse de condensare ale 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoli

C.Z. 547.562

Prin condensarea 4,4-bis (cloracetil) bifenilului cu fenoxizi alcalini a fost obținută o nouă clasă de biscetoeteri cu formulă generală:

$$Ar—O—CH_2—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO—CH_2—O—Ar$$

Dintre fenoli s-au utilizat: fenolul; o,-, m-, p-crezolii, 2,6-, 3,5-, 2,5-xilenolii, 3-etil-5-metilfenolul și 6-terț-butil-2-metilfenolul. Noile produse au fost caracterizate cu ajutorul analizei elementare, analizei spectrale în UV, IR și analiza termogravimetrică.

A new class of bisketoethers with the general formula: $Ar—O—CH_2—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO—CH_2—O—Ar$, was synthesized by the condensation of 4,4-bis (chloroacetyl) diphenil with alkaline phenoxides. Some of the phenols used were: phenol; o-, m-, p-crezols; 2,6-, 3,5-, 2,5-xilenols; 3-ethyl-5-methylphenol and 6-tertiary-buthyl-2-methylphenol. The new compounds were characterized by elementary analysis, spectral analysis in UV, IR and by thermogravimetric analysis.

Конденсацией 4,4'-бис (хлорацетил) бисфенила с щелочными феноксидами был получен новый класс бискетоэфиров общей формулы:

$$Ar—O—CH_2—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO—CH_2—O—Ar$$

В качестве фенолов были использованы: фенол, о-, м-, п-крезолы, 2,6-3,5-2,5-ксиленолы, 3-этил-5-метилфенол и 6-трет-бутил-2-метилфенол. Новые соединения были охарактеризованы с помощью элементарного анализа, УФ ИК спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Cunoscîndu-se proprietățile antioxidante ale unor biseteri aromatici, atît cu mase moleculare mici, cît și cu mase moleculare mai mari [1—6], s-a trecut la sinteza unor cetoeteri care să prezinte și o reactivitate chimică mai mare. Astfel, s-a sintetizat o nouă clasă de arilencetoeteri, cu formula generală:

$$Ar—CH_2—O—C_6H_4—CO—C_6H_4—O—CH_2—Ar$$

substanțe fuzibile și ușor solubile în solvenți organici. Datorită solubilității lor mari în solvenții din care au fost recristalizați, randamentele cu care s-au obținut au fost relativ mici.

Urmărindu-se obținerea unor cetoeteri cu randamente ridicate și cu proprietăți diferite de ale celor sintetizați anterior, s-a preparat o serie de bisarilencetoeteri, dintr-o nouă clasă, cu formula generală:

$$Ar—O—CH_2—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO—CH_2—O—Ar$$

Acești compuși au fost obținuți prin condensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoxizi. Dintre fenoli, s-au folosit: fenolul, *o*-, *m*-, *p*-crezolii, 2,6-, 3,5-, 2,5-xilenolii, 3-etil-5-metilfenolul și 6-*terț*-butil-2-metilfenolul.

Fenoxizii de sodiu anhidri au fost obținuți prin tratarea fenolilor respectivi cu NaOH în etanol la reflux, urmată de îndepărtarea apei din reacție sub formă de azeotrop ternar apă-alcool-benzen, în urma adăugării benzenului în mediul de reacție.

Deoarece 4,4'-bis(cloracetil)bifenilul este insolubil în alcool și foarte puțin solubil în benzen și extrem de ușor solubil în dimetilformamidă, reacția de condensare a acestuia cu fenoxizii s-a efectuat în mediu de alcool-benzen-dimetilformamidă. Cetoeterii rezultați precipită din mediul de reacție, împreună cu clorura de sodiu, care se îndepărtează prin dizolvare în apă.

Partea experimentală

Materii prime

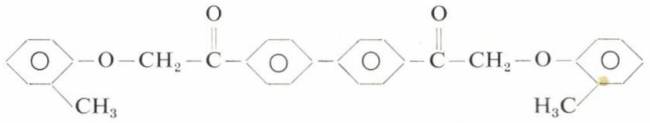
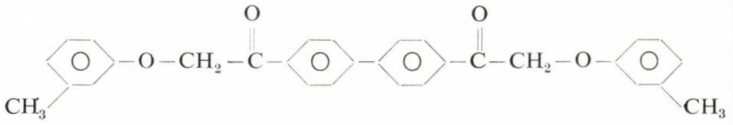
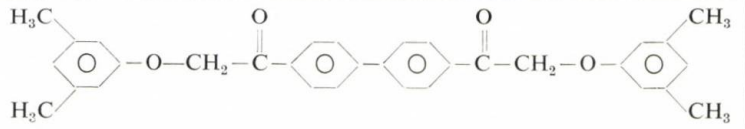
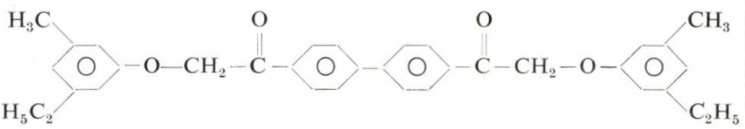
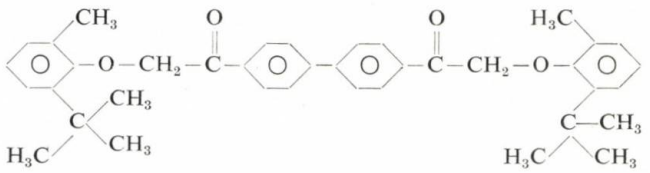
Fenolul folosit a fost un produs chimic pur „Reactivul", *o*-crezolul un produs U.C.B., *m*-crezolul un produs Riedel, *p*-crezolul și 2,6-xilenolul produse BDH, 3,5-xilenolul un produs Merck, 2,5-xilenolul un produs Fluka, 3-etil-5-metilfenolul un produs Pfatz Bauer, 6-*terț*-butil-2-metilfenolul un produs

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU și chim. GABRIELA MARINESCU, Institutul de medicină și farmacie — București. Facultatea de farmacie.

Tabelul 1

CETOETERI

PRODUSE DE CONDENSARE Ale 4,4′-BIS(CLORACETIL) BIFENILULUI CU FENOLI

Nr. crt.	Formula de structură	Formula moleculară	C, %		H, %		η, %
			calculat	găsit	calculat	găsit	
1		$C_{28}H_{22}O_4$	79,61	79,32	5,18	5,57	79,48
2		$C_{30}H_{26}O_4$	80,00	80,31	5,90	6,32	80,75
3		$C_{30}H_{26}O_4$	80,00	80,43	5,90	5,79	70,80
4		$C_{30}H_{26}O_4$	80,00	80,42	5,90	5,45	75,44
5		$C_{32}H_{30}O_4$	80,33	80,57	6,28	6,58	79,00
6		$C_{32}H_{30}O_4$	80,33	80,23	6,28	6,37	71,10
7		$C_{32}H_{30}O_4$	80,33	80,52	6,28	6,42	70,69
8		$C_{34}H_{34}O_4$	80,63	80,79	6,27	6,70	68,76
9		$C_{33}H_{12}O_4$	81,14	80,79	7,47	7,32	69,91

Fluka, NaOH un produs comercial Chemapol, iar dimetilformamida un produs comercial Fluka.

4,4′-Bis(cloracetil)bifenilul a fost preparat prin tratarea bifenilului cu cloracetilclorură în soluție de CS_2 și în prezența $AlCl_3$ anhidră, drept catalizator. Recristalizarea a fost făcută din DMF, *t.t.* = 224°C [7, 8].

Condensarea 4,4′-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoxidul de sodiu

Într-un balon de 200 ml prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 1,8823 g (1/50 moli) fenol, 0,8 g (1/50 moli) NaOH și 20 ml etanol. S-a încălzit la reflux (circa 1 oră) pînă la transformarea fenolului în fenoxid. S-au adăugat apoi 20 ml benzen și s-au distilat 15 ml azeotrop ternar apă-alcool-benzen.

Peste fenoxid s-au adăugat 100 ml benzen și 3,07 g (1/100 moli) 4,4′-bis(cloracetil)bifenil, dizolvat în prealabil în 50 ml dimetilformamidă. Conținutul balonului se refluxează 8 ore, după care biscetoeterul separat din mediul de reacție sub formă de precipitat se filtrează și se spală pe filtru cu apă de 2—3 ori, pentru îndepărtarea clorurii de sodiu rezultată din

reacție. Purificarea 4,4′-bis(fenoxiacetil)bifenilului rezultat se face prin fierbere de 2—3 ori cu benzen, pentru solubilizarea impurităților. Rezultă 2,50 g produs (tabelul 1).

Condensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu ceilalți fenoli utilizați a fost realizată în aceleași condiții cu cele descrise la condensarea cu fenoxidul de sodiu.

Aparatura utilizată

Spectrele în UV au fost înregistrate la un aparat Specord UV-Vis, produs Carl Zeiss-Jena, la soluții cloroformice.

Spectrele în IR, au fost înregistrate la un aparat Specord-75, produs Carl Zeiss-Jena, în pastilă de KBr.

Analiza termogravimetrică s-a efectuat la un aparat de tip Setaran.

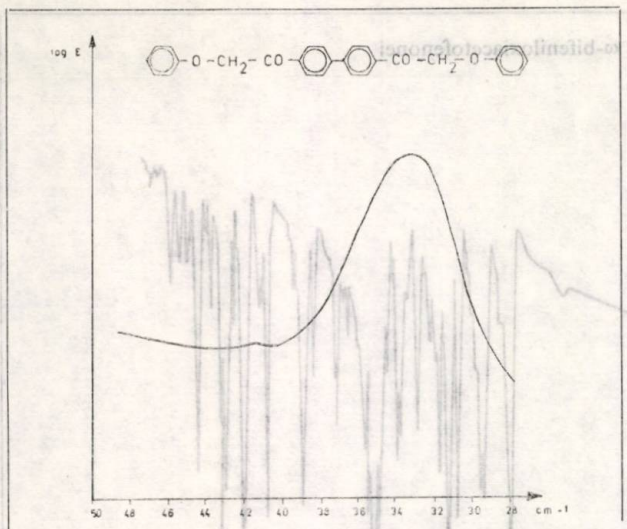


Fig. 1. Spectrul în UV al 4,4′-*bis* (fenoxiacetil) bifenilului

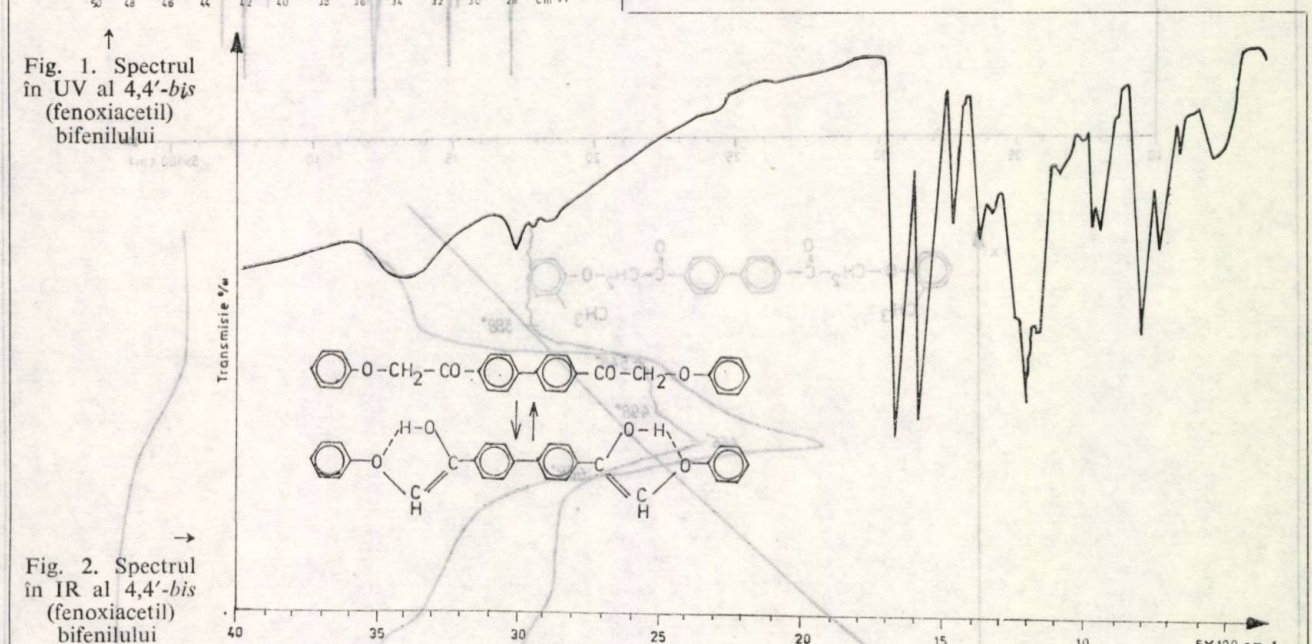


Fig. 2. Spectrul în IR al 4,4′-*bis* (fenoxiacetil) bifenilului

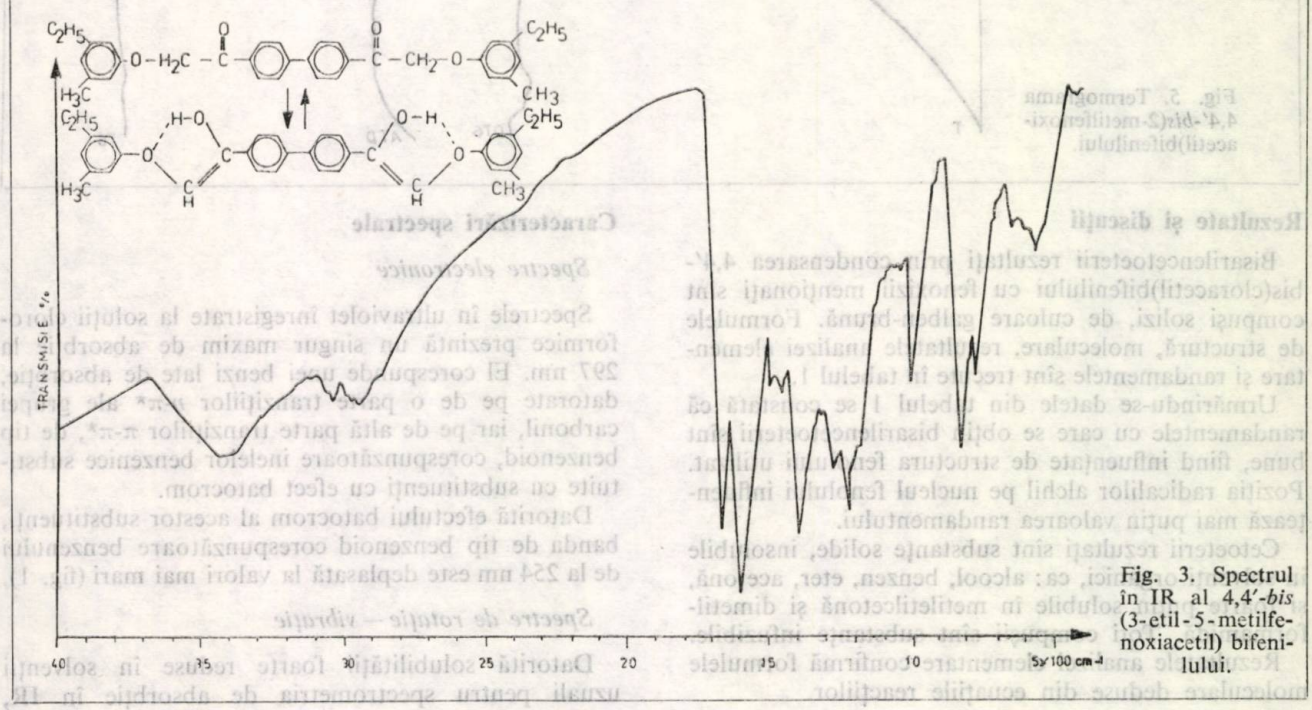


Fig. 3. Spectrul în IR al 4,4′-*bis* (3-etil-5-metilfenoxiacetil) bifenilului.

Fig. 4. Spectrul în IR al ω-bifeniloxiacetofenonei

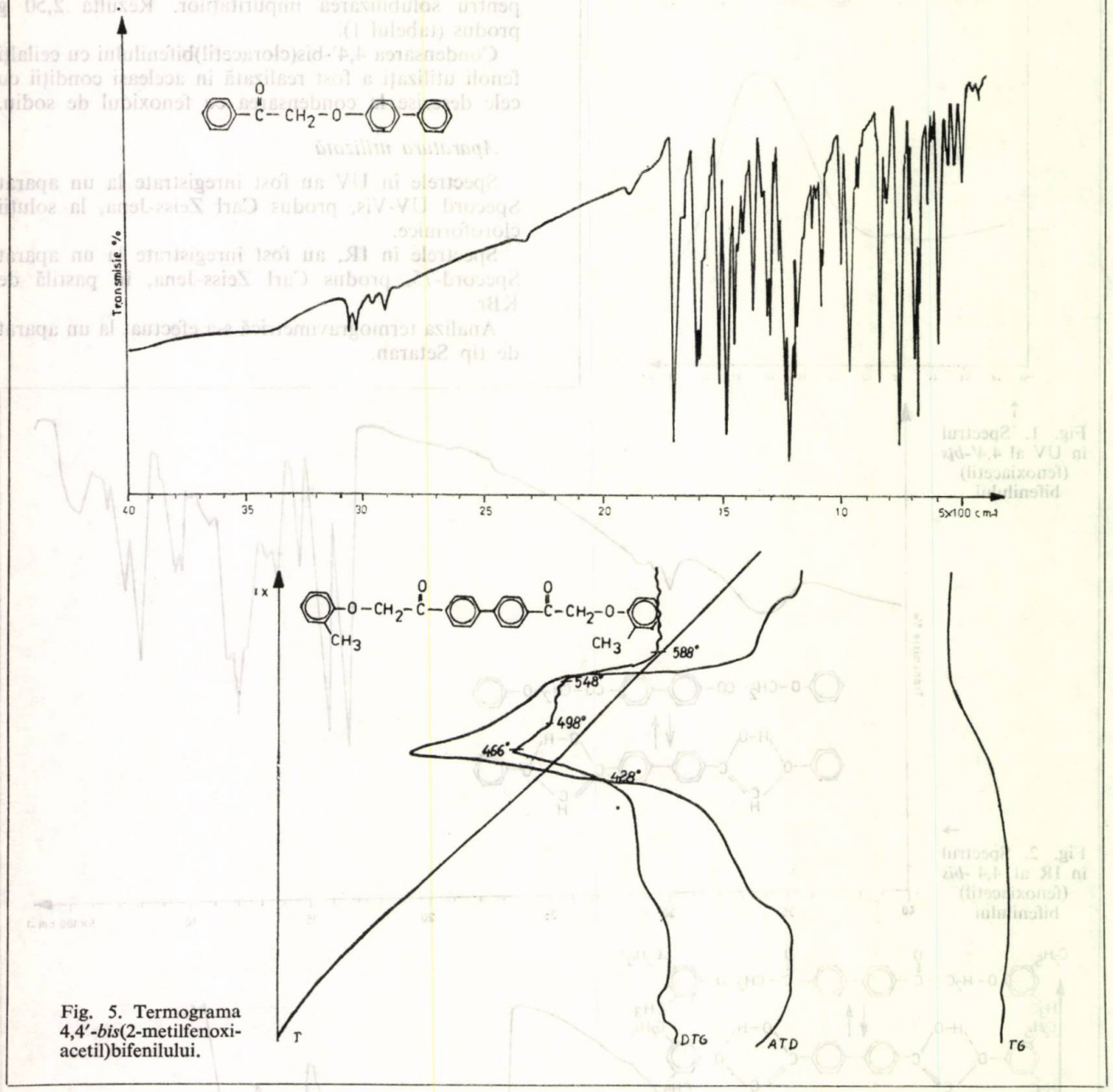


Fig. 5. Termograma 4,4′-*bis*(2-metilfenoxiacetil)bifenilului.

Rezultate și discuții

Bisarilencetoeterii rezultați prin condensarea 4,4′-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoxizii menționați sînt compuși solizi, de culoare galben-brună. Formulele de structură, moleculare, rezultatele analizei elementare și randamentele sînt trecute în tabelul 1.

Urmărindu-se datele din tabelul 1 se constată că randamentele cu care se obțin bisarilencetoeterii sînt bune, fiind influențate de structura fenolului utilizat. Poziția radicalilor alchil pe nucleul fenolului influențează mai puțin valoarea randamentului.

Cetoeterii rezultați sînt substanțe solide, insolubile în solvenți organici, ca: alcool, benzen, eter, acetonă, și foarte puțin solubile în metiletilcetonă și dimetilformamidă. Toți compușii sînt substanțe infuzibile.

Rezultatele analizei elementare confirmă formulele moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor.

Caracterizări spectrale

Spectre electronice

Spectrele în ultraviolet înregistrate la soluții cloroformice prezintă un singur maxim de absorbție la 297 nm. El corespunde unei benzi late de absorbție, datorate pe de o parte tranzițiilor *n*-π* ale grupei carbonil, iar pe de altă parte tranzițiilor π-π*, de tip benzenoid, corespunzătoare inelelor benzenice substituite cu substituenți cu efect batocrom.

Datorită efectului batocrom al acestor substituenți, banda de tip benzenoid corespunzătoare benzenului de la 254 nm este deplasată la valori mai mari (fig. 1).

Spectre de rotație — vibrație

Datorită solubilității foarte reduse în solvenții uzuali pentru spectrometria de absorbție în IR,

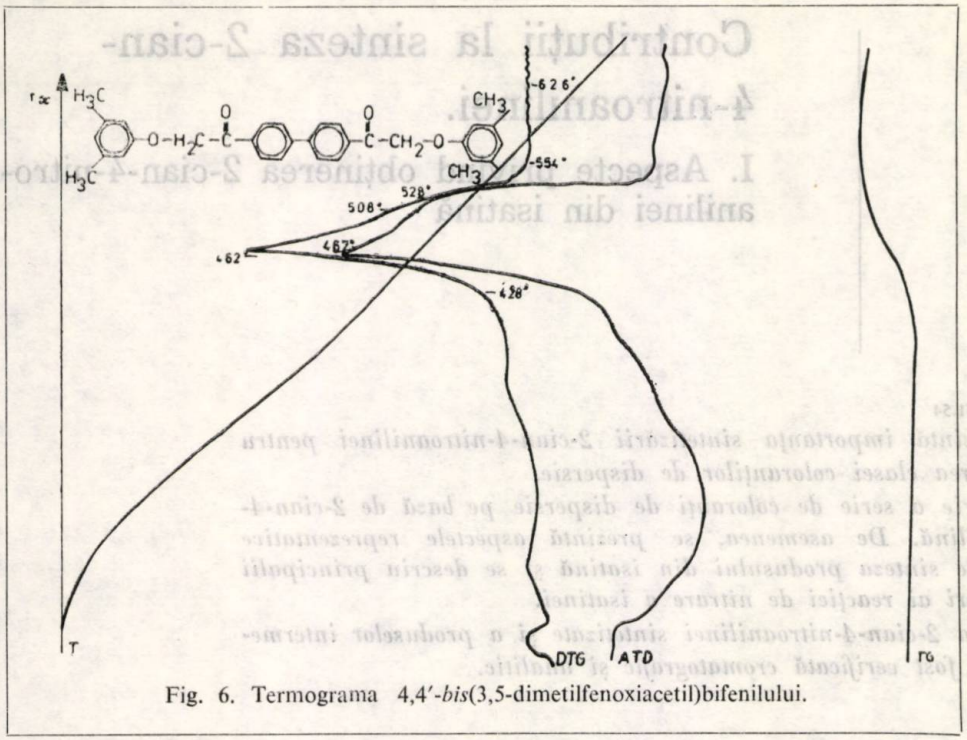


Fig. 6. Termograma 4,4′-*bis*(3,5-dimetilfenoxiacetil)bifenilului.

spectrele noilor biscetoeteri au fost înregistrate folosind tehnica pastilării cu KBr.

Spectrele în IR, se caracterizează printr-o bandă lată, cu maximul de absorbţie la aproximativ 3 440 cm^{-1}, mult mai intensă decît benzile datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} apropiate. Absorbţia intensă din domeniul 3 440—3 350 cm^{-1} este datorată unor vibraţii de valenţă ν_{O-H} (asociat) care atestă enolizarea grupelor carbonil, formele enolice fiind stabilizate atît prin conjugarea π-π dintre electronii dublei legături C=C şi electronii π ai inelelor benzenice, cît şi de posibilitatea formării unor legături de hidrogen intramoleculare la atomul de oxigen eteric (fig. 2 şi 3).

Pentru a scoate în evidenţă enolizarea biscetoeterilor a fost sintetizat şi un cetoeter, ω-bifeniloxiacetofenona, căruia i s-a înregistrat spectrul în aceleaşi condiţii (fig. 4).

Comparînd spectrul acestuia din urmă cu spectrele biscetoeterilor rezultaţi de la 4,4'-bis(cloracetil)bifenil, se constată că el nu absoarbe în domeniul 3 440 cm^{-1} şi totodată este incolor, comparativ cu biscetoeterii studiaţi, care sînt galben-bruni.

În ansamblu, spectrele biscetoeterilor sînt mai puţin bine rezolvate decît ale ω-bifeniloxiacetofenonei, datorită unor asociaţii moleculare intense.

Banda de la 1 690 cm^{-1}, caracteristică grupei carbonil a ω-bifeniloxiacetofenonei, intensă şi îngustă, este mult mai lată la biscetoeterii sintetizaţi, datorită faptului că ea cuprinde şi benzile caracteristice vibraţiilor de valenţă $\nu_{C=C}$.

De asemenea, în spectrele biscetoeterilor se găsesc două benzi caracteristice eterilor vinilici la 950 cm^{-1} şi, respectiv, la 810 cm^{-1} (ultima foarte intensă), care nu se găsesc la cetoeterii neenolizaţi (fig. 6).

Banda de vibraţie antisimetrică corespunzătoare eterului aromatic este prezentă în ambele spectre la peste 1 210 cm^{-1}.

Analiza termogravimetrică

Din cele patru curbe: a temperaturilor (*T*), a pierderii în greutate (*TG*), derivata curbei termogravimetrice (*DTG*) şi curba analizei termice diferenţiale (ADT) se constată că bisarilencetoeterii sintetizaţi sînt compuşi infuzibili şi termorezistenţi (fig. 5 şi 6).

Toţi biscetoeterii sînt stabili pînă la temperaturi de 426—428°C, neproducîndu-se nici o pierdere în greutate pînă la aceste temperaturi. Încălziţi peste aceste temperaturi, au loc descompuneri oxidative, care conduc la pierderi însemnate în greutate.

Se înregistrează pentru toţi cetoeterii două procese exoterme pronunţate, unul la temperaturi cuprinse între 426 şi 498°C şi cel de-al doilea la temperaturi cuprinse între 518 şi 548°C ambele fiind însoţite de o pierdere considerabilă în greutate.

Stabilitatea termică ridicată a acestor compuşi se datorează conjugărilor π-π şi p—π care duc la formarea de orbitali moleculari extinşi asupra întregii molecule.

Comparînd termogramele biscetoeterilor rezultaţi prin condensarea 4,4′-bis(cloracetil)bifenilului cu fenoli diferiţi, nu se constată diferenţe mari în ceea ce priveşte comportarea la încălzire a acestor compuşi. Temperaturile la care au loc procesele exoterme însoţite de pierderi în greutate sînt foarte apropiate în toate cazurile (fig. 7—9).

Bibliografie

1. IOVU, M., ISPAS, F., Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 102.
2. IOVU, M., Rev. Roumaine Chim. **16**, nr. 8, 1971, p. 1223.
3. IOVU, M., NICOLAU, N., Rev. Roumaine Chim. **6**, nr. 12, 1971, p. 1919
4. IOVU, M., Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 7, 1972, p. 1261.
5. IOVU M., MICLOVICI, N., CREŢU, S., Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 8, 1972, p. 1417.
6. IOVU, M., ISPAS, F., Rev. Chim. **30**,, nr. 9, 1979, p. 841.
7. TROCHIMOWSKI, E. G., TROCHIMOWSKI, O. G., LEVY, R. S., Bul. Soc. Chim. France, 1958 p. 1156.
8. HIGGINS, J., JONES, J. T., THORNBURGH, A., J. Polym. Sci. Part. A, 9, nr. 3, 1971, p. 763.

Intrat în redacţie: 10.II.1981

ŞERBAN SAIDAC
POMPILIA GHEORGHE
ANGELA SĂVULESCU
MONICA ZAHARIA

Contribuţii la sinteza 2-cian-4-nitroanilinei.

I. Aspecte privind obţinerea 2-cian-4-nitroanilinei din isatină

C.Z. 547.551.54

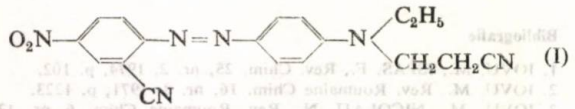
Se prezintă importanţa sintetizării 2-cian-4-nitroanilinei pentru dezvoltarea clasei coloranţilor de dispersie.
Se descrie o serie de coloranţi de dispersie pe bază de 2-cian-4-nitroanilină. De asemenea, se prezintă aspectele reprezentative legate de sinteza produsului din isatină şi se descriu principalii parametri ai reacţiei de nitrare a isatinei.
Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei sintetizate şi a produselor intermediare a fost verificată cromatografic şi analitic.

The importance of 2-cyan-4-nitroaniline synthesis for developing the dispersion dyestuffs class is evidenced. Some dispersion dyestuffs based on 2-cyan-4-nitroaniline are described, along with specific aspects related to the synthesis of the product from isatine and the main parameters of the isatine nitration reaction. The quality of the synthesized 2-cyan-4-nitroaniline and of the intermediate products was chromatographically and analitically tested.

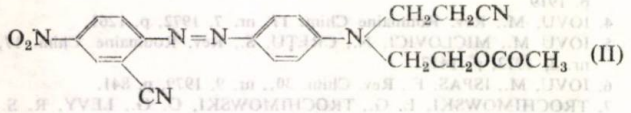
Представлено значение синтеза 2-циан-4-нитроанилина для развития красителей дисперсии. Описывается ряд красителей дисперсии на основе 2-циан-нитроанилина. В работе представлены специфические аспекты синтеза названного соединения из изатина.
Описываются главные параметры реакции нитрования изатина. Качество полученного 2-циан-4-нитроанилина и промежуточных продуктов проверялось хроматографически и аналитически.

2-Cian-4-nitroanilina este un intermediar valoros folosit la sinteza multor coloranţi de dispersie.

Prin diazotarea 2-cian-4-nitroanilinei şi cuplare cu diferite amine se obţine o serie de coloranţi de dispersie, cum ar fi: Rubiniu de dispersie GFL (D.R. 73), cu structura (I) sau Roşu de dispersie FL (D.R. 72), cu structura (II):



(I)



(II)

coloranţi fabricaţi în ţară după tehnologii proprii.

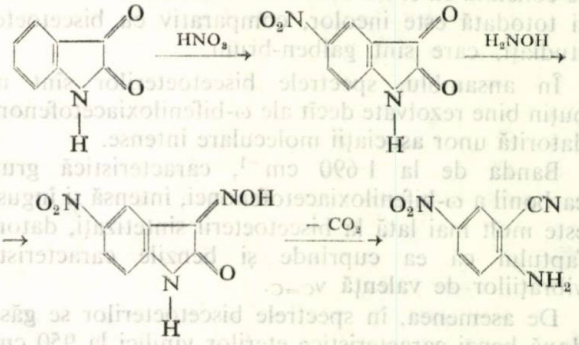
Au fost brevetaţi numeroşi alţi coloranţi de dispersie care utilizează ca diazocomponentă 2-cian-4-nitroanilină, iar drept componentă de cuplare o serie de amine secundare sau terţiare prezentate în tabelul 1.

Dr. ing. ŞERBAN SAIDAC, ing. POMPILIA GHEORGHE şi ing. ANGELA SĂVULESCU, ICECHIM, Centrul de cercetări pentru coloranţi-Bucureşti. Ing. MONICA ZAHARIA, ICECHIM-Bucureşti.

Aceşti coloranţi vopsesc fibra poliesterică în culori de la roşu-gălbui pînă la albastru, rezistente la lumină şi termofixare.

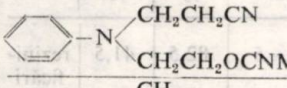
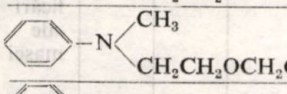
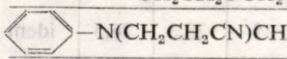
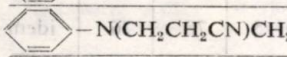
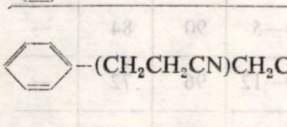
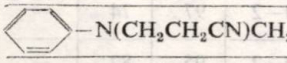
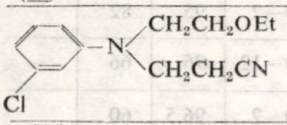
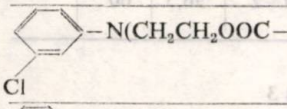
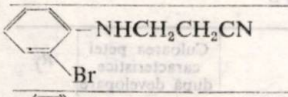
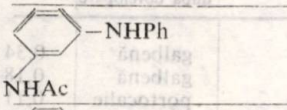
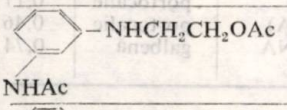
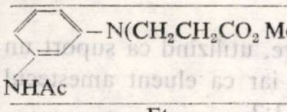
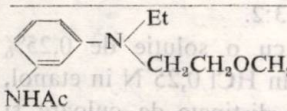
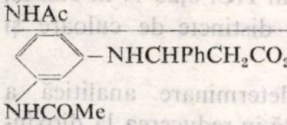
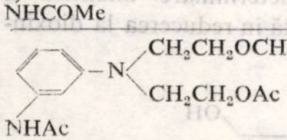
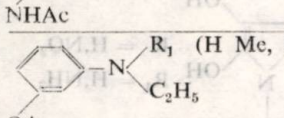
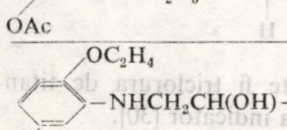
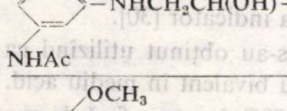
2-Cian-4-nitroanilina se poate sintetiza pe două căi:

a) nitrarea isatinei la 5-nitroisatină [19—22], urmată de oximare [23, 24] şi apoi de decarboxilarea 5-nitroisatin-3-oximei [25], conform reacţiilor:

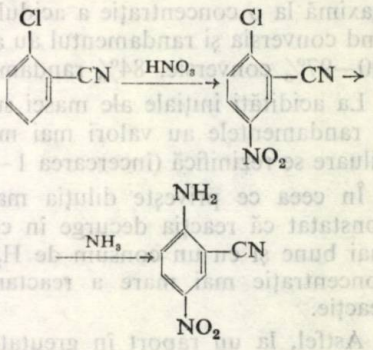


b) nitrarea *o*-clorbenzonitrilului cu acid azotic fumans, la 2-cian-4-nitroclorbenzen [26, 27], urmată de amonoliza acestuia sub presiune în soluţie de alcool etilic absolut [28] sau cu uree în alcanpolioli,

Tabelul 1

Componenta de cuplare	Culoare pe fibra de poliester	Nr. indicației bibliografice
	roșu	[1]
	rubiniu	[2]
	roșu	[3]
	roșu-albăstrui	[4]
	roșu	[5]
	roșu-gălbui	[6]
	roșu-albăstrui	[7]
	albastru	[8]
	roșu	[9]
	roșu	[10]
	roșu	[11]
	violet-roșcat	[12]
	albăstrui	[13]
	roșu-albăstrui	[14]
	violet	[15]
	violet	[16]
	albastru-roșcat	[17]
	roșu	[18]

la temperaturi de 140—240°C, conform reacțiilor:



În această lucrare se prezintă unele posibilități de sinteză mai avantajoase sub aspectul conversiei, randamentului și calității 2-cian-4-nitroanilinei obținute pornind de la isatină.

Rezultatele obținute pe calea (*b*) vor constitui obiectul unei alte comunicări.

Partea experimentală. Rezultate și interpretarea lor

1. *Reacția de nitrare*

În șirul de reacții (*a*), reacția de nitrare a isatinei la 5-nitroisatină este reacția cea mai sensibilă sub aspectul necesității respectării riguroase a unor parametri, reacțiile ulterioare de oxidare și de decarboxilare decurgînd uzual conform indicațiilor din literatură.

Reacția de nitrare decurge în mediu de acid sulfuric, în care se dizolvă isatina (I), peste care se picură acidul azotic.

În final se precipită 5-nitroisatina (NI) prin diluare cu apă și se separă prin filtrare, spălare și uscare.

Din încercările efectuate s-a stabilit că cei mai importanți parametri ai reacției de nitrare sînt: aciditatea mediului, concentrația reactanților în masă și temperatura la care se efectuează nitrarea, alți parametri, ca excesul de acid azotic sau timpul de nitrare, fiind neesențiali.

În tabelul 2 sînt prezentate sintetic principalele variații de parametri, precum și rezultatele obținute

Studiul cineticii reacției de nitrare a unor compuși organici a evidențiat dependența vitezei de reacție de concentrația acidului sulfuric.

Creșterea vitezei de reacție, care corespunde unei creșteri a concentrației ionului de nitroniu NO_2^+, atinge valori maxime la o concentrație a acidului sulfuric de 90%, scăzînd apoi cînd concentrația acidului sulfuric crește peste 90% [31]

În cazul nitrării isatinei, experimentările au dovedit, contrar celor aşteptate, că reacţia atinge viteza maximă la o concentraţie a acidului sulfuric de 94%, cînd conversia şi randamentul au atins valori maxime (90—97% conversie, 84% randament).

La acidităţi iniţiale ale masei sub 90%, conversiile şi randamentele au valori mai mici, iar masa după diluare se rezinifică (încercarea 1—3).

În ceea ce priveşte diluţia masei de reacţie, s-a constatat că reacţia decurge în condiţii, cu rezultate mai bune şi cu un consum de H_2SO_4 mai mic, la o concentraţie mai mare a reactanţilor în mediu de reacţie.

Astfel, la un raport în greutate I: H_2SO_4 de 1:4 conversia a crescut la 95%, faţă de 90% la un raport I: : H_2SO_4 de 1:8 (încercarea 7 faţă de încercarea 4).

Factorul temperatură este determinant pentru mersul reacţiei: creşterea temperaturii de la 0—2°C la 10—12°C a dus la o scădere sensibilă a randamentului (încercarea nr. 8)

În ceea ce priveşte timpul de reacţie, o dublare a timpului optim de reacţie duce la schimbări neesenţiale ale conversiei, dar la scăderi ale randamentului (încercarea nr. 9).

O privire comparativă asupra sintezelor prezentate în tabelul 2 arată că încercarea 7 corespunde condiţiilor optime.

Se menţionează că puritatea 5-nitroisatinei obţinute a fost de 98%, stabilită prin reducere vanadometrică combinată cu dozare cromatografică pe strat subţire, iar punctul de topire a fost de 251—253°C, faţă de 253—255° indicat de literatură [22] pentru produsul purificat prin recristalizare din metanol.

2. *Oximarea 5-nitroisatinei la 5-nitroisatin-3-oximă (NIO).*

5-Nitroisatin-3-oxima se obţine prin încălzirea la reflux a 5-nitroisatinei (0,1 moli) în mediu apos (82 cm^3) cu hidroxilamina (0,11 moli), în prezenţă de acetat de sodiu (0,142 moli) [23, 24].

Produsul se separă după răcire prin filtrare, obţinîndu-se 20 g NIO, care conţine 1—1,5% NI.

Mărirea cantităţii de hidroxilamină cu 10—50% şi dublarea timpului de reacţie nu au dus la îmbunătăţiri privind puritatea şi randamentul.

3. *Deciclizarea 5-nitroisatinoximei la 2-cian-4-nitroanilină*

5-Nitroisatinoxima (0,1 moli), încălzită la reflux de nitrobenzen (100 cm^3), suferă o descompunere însoţită de degajare de CO_2.

2-Cian-4-nitroanilina obţinută se separă prin filtrare, antrenarea solventului din pastă cu vapori de apă şi filtrare din suspensie apoasă.

După uscare, s-a obţinut cu un randament de 75% un produs cu punct de topire de 204—205°C, faţă de 209°C indicat de literatură [29] pentru produsul recristalizat din apă.

4. *Controlul analitic*

Identificarea isatinei, 5-nitroisatinei, 5-nitroisatinoximei şi 2-cian-4-nitroanilinei s-a făcut prin metoda

Tabelul 2

Nr. crt.	Raport în greutate I:H_2SO_4	Exces HNO_3, %	Aciditate iniţială % H_2SO_4	Temp. de reacţie, °C	Conversie, %	Randament, %	Observaţii
1	1:8	1,5	81	0—5	82,5	41,5	rezinificări ale masei
2	1:8	1,5	88	0—5	78,3	76,5	idem
3	1:8	1,5	90	0—5	78	76	idem
4	1:8	1,5	94	0—5	90	84	—
5	1:8	1,5	94	10—12	96	72	—
6	1:8	10	94	0—2	97	74	—
7	1:4	1,5	94	0—2	95	82	—
8	1:4	1,5	94	10—12	96	66	—
9	1:4	1,5	94	0—2	96,5	60	

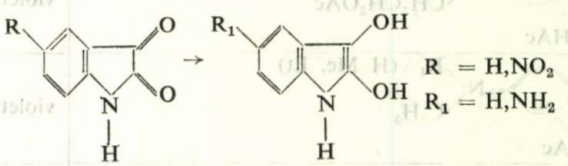
Tabelul 3

Nr. crt.	Denumirea produs	Culoarea petei caracteristice după developare	R_f
1	Isatină (I)	galbenă	0,34
2	5-Nitroisatină (NI)	galbenă	0,18
3	5-Nitroisatin-3-oxină (NIO)	portocalie	0,11
4	2-cian-4-nitroanilină (CNNA)	portocalie	0,46
5	Impuritate prezentă în CNNA	galbenă	0,74

cromatografiei pe strat subţire, utilizînd ca suport un amestec de silicagel şi zinc, iar ca eluent amestecul hexan-acetonă, în proporţia 3:2.

După eluare şi stropire cu o soluţie de 0,25% *p*-dimetilaminobenzaldehidă în HCl 0,25 N în etanol, produsele se separă în pete distincte de culoare şi R_f conform tabelului 3.

Principiul metodei de determinare analitică a isatinei şi 5-nitroisatinei constă în reducerea la dioxindolii corespunzători:

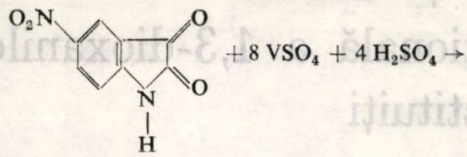


Agentul de reducere poate fi triclorura de titan în prezenţa Rhodaminei B, ca indicator [30].

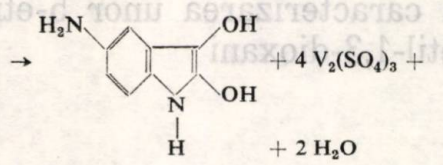
Rezultate mult mai bune s-au obţinut utilizînd ca reducător sulfatul de vanadiu bivalent în mediu acid.

Reducerea are loc la 70—80°C, în atmosferă de gaz inert, iar ulterior se retritează excesul de sulfat de vanadiu cu o soluţie de alaun feriamoniacal $n/10$, în prezenţa safraninei, ca indicator.

În cazul 5-nitroisatinei au loc reacţiile:



$$+ 8\ VSO_4 + 4\ H_2SO_4 \rightarrow$$



$$+ 4\ V_2(SO_4)_3 +$$

$$+ 2\ H_2O$$

$$2\ VSO_4 + 2\ Fe^{III}NH_4(SO_4)_2 \rightarrow V_2(SO_4)_3 + 2\ Fe^{II}SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Conţinutul 5-nitroisatinei în produsul brut se determină după următoarea formulă de calcul:

$$\%\ NI = 100\ \frac{(af_1 - bf_2) \cdot 0{,}0024}{p}$$

în care:

a	reprezintă	soluţie de VSO_4 $n/10$ ml;
f_1	—	factorul soluţiei de VSO_4 $n/10$;
b	—	soluţie de alaun feriamoniacal $n/10$, ml;
f_2	—	factorul soluţiei de alaun feriamoniacal;
p	—	probă luată în lucru, g;
0,0024	—	echivalentul NI.

Metoda poate fi aplicată, în altă variantă, şi la dozarea 2-cian-4-nitroanilinei.

5. *Controlul tinctorial*

Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei a fost verificată şi prin sintetizarea coloranţilor (I) şi (II), ale căror proprietăţi tinctoriale au corespuns cu cele ale etaloanelor din import.

Concluzii

1. În procedeul de obţinere a 2-cian-4-nitroanilinei de la isatină, reacţia cea mai importantă este nitrarea isatinei la 5-nitroisatină.

2. Studiul parametrilor de reacţie în nitrarea isatinei a scos în evidenţă importanţa concentraţiei acidului sulfuric folosit în amestecul nitrant, concentraţia isatinei în mediul de reacţie, precum şi temperatura la care se efectuează nitrarea.

3. Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei, cît şi a produselor intermediare a fost verificată prin metode cromatografice şi analitice, ca şi prin verificarea tinctorială a unor coloranţi de dispersie pe bază de 2-cian-4-nitroanilină, sintetizată prin acest procedeu.

Bibliografie

1. * * * Brevet englez 1237017, 1971, C. A. 75, 1971, 110988 j.
2. * * * Brevet englez 982, 936, 1965, C. A. 63, 1965, 1918 c.
3. * * * Brevet R.F.G. 1955957, 1960, C. A. 73, 1970, 67662 t.
4. * * * Brevet francez 1536737, 1968, C. A. 72, 1970, 68199 p.
5. * * * Brevet R.F.G. 2154916, 1972, C. A. 77, 1972, 12837 z.
6. * * * Brevet olandez 6610136, 1967, C. A. 67, 1967, 74453 l.
7. * * * Brevet francez 1498812, 1967, C. A. 69, 1968, 97699 w
8. * * * Brevet R.F.G. 2136062, 1972, C. A. 77, 1972, 50121 a
9. * * * Brevet R.F.G. 1963009, 1971, C. A. 75, 1971, 119194 a
10. * * * Brevet elveţian 512633, 1971, C. A. 76, 1972, 155584 m.
11. * * * Brevet francez 1571625, 1969, C. A. 73, 1970, 46622 q
12. * * * Brevet belgian 637801, 1964, C. A. 62, 1965, 7908 c
13. * * * Brevet englez 1137036, 1968, C. A. 70, 1969, 69286 k
14. * * * Brevet francez 1533014, 1968, C. A. 72, 1970, 101845 w
15. * * * Brevet olandez 6404855, 1964, C. A. 62, 1965, 13279 e
16. * * * Brevet japonez 7225488, 1972, C.A. 78, 1973, 59781 u
17. * * * Brevet francez 1534269, 1968, C. A. 72, 1970, 4328 x
18. * * * Brevet elveţian 512633, 1971, C. A. 76, 1972, 155584 m
19. * * * Brevet german 221529, 1909, Chem. Zentr. 1910, 1856.
20. RUPE, H. şi KERSTEN, L., Helv. Chim. Acta 9, 1926, p. 578
21. LIEBERMANN, C. şi KRAUSS, R. Chem. Ber. 40, 1907, p. 250
22. CALVERY, O. H., NOLLER, C. R., şi ADAMS, R., J. Am. Chem. Soc. 47,, 1925, p. 3059
23. GIOVANINI, ED. şi PORTMANN, PL., Helv. Chim. Acta 31, 1948, p. 1375
24. BORSCHE, W., WEUSSMANN, H. şi FRITZSCHE, A., Chem. Ber. 57, 1924, p. 1150
25. BEDFORD, R. G. şi PORTRIDGE, M. W., J. Chem. Soc. 1959, p. 1633
26. BORSCHE, W., Chem. Ber. 54, 1921, p. 664
27. BAUDET, H., Rec. Trav. de Pays-Bas, 43, 1926, p. 707
28. ibid, 1924, p, 710
29. RAUNER, W., PFEIFER, K. P., SCHUMANN, S. şi WEINELT, H., Brevet R.D.G, 76236, 1970
30. KNECHT, E., Soc. 125, 1924, p. 1542

Intrat în redacţie: 27.V.1981

brevete

REACTOR PENTRU FABRICAREA CARBONATULUI DE CALCIU PRECIPITAT

Brevet R.S.R. Nr. 67277

Invenţia se referă la un reactor pentru fabricarea carbonatului de calciu precipitat.

Reactorul descris în invenţie este constituit dintr-un corp cilindric compartimentat pe înălţime cu talere perforate, fiecare compartiment fiind prevăzut cu un agitator de mare turaţie, înclinat la 45°C, dotat la partea inferioară cu un sistem de barbotare, compus din agitatoare distribuitoare cu fante şi cu ştuţuri, iar la partea superioară corpul cilindric este prevăzut cu distribuitor şi ştuţ de evacuare pentru gaze.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— reactorul permite o exploatare, supraveghere şi control simplu de realizat, datorită posibilităţilor de automatizare;

— reactorul prezintă o construcţie simplă cu funcţionare lărgită.

Dosar nr. 91391
Data înregistrării: 17.08.1977
Data publicării: 23.07.1981
Int. Cl²: CO1F 11/18

Titular: Institutul de inginerie tehnologică şi proiectare pentru industria chimică — Bucureşti

TRAIAN CHIRILĂ

Structura și analiza conformațională a 1,3-dioxanilor 5,5-disubstituiți

I. Sinteza și caracterizarea unor 5-etil--5-hidroximetil-1,3-dioxani

C.Z. 547.841 : 541.6

Pentru a obține unele concluzii asupra „mobilității" conformaționale a ciclurilor 1,3-dioxanice, s-au sintetizat ca modele de studiu șapte acetali (cetali) ciclici, care sînt 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani, din trimetilolpropan și diverse aldehide (cetone). Compușii au fost caracterizați complet. Analiza prin spectrometrie în infraroșu a confirmat structura lor acetalică și a arătat absența legăturilor de hidrogen intramoleculare între atomul de hidrogen hidroxilic și atomii de oxigen endociclici.

In order to reach some conclusions about the conformational "mobility" of the 1,3-dioxanic cycles, as patterns for study, seven cyclic acetals (ketals), which are 5-ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxanes were synthetized from trimethylolpropane and different aldehydes (ketones). The compounds were completely characterized. The analysis by infrared spectrometry confirmed their acetalic structure and showed the lack of intramolecular hydrogen bonds between the hydroxylic hydrogen atom and the endocyclic oxygen atoms.

Для того, чтобы сделать некоторые выводы о конформационной подвижности 1,3 — диоксановых циклов, в качестве моделей исследования было синтезировано семь циклических ацеталей (кеталей) группы 5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан, исходя из триметилолпропана и различных альдегидов (кетонов). Полученные соединения были полностью проанализированы. Анализ ИК спектрометрией подтвердил их ацетальную структуру и показал отсутствие внутримолекулярных водородных связей между гидроксильным водородным атомом и эндоциклическими кислородными атомами.

Spre deosebire de heterociclurile saturate 1,3-dioxigenate pentaatomice (1,3-dioxolani), cele hexaatomice (1,3-dioxani) prezintă aspecte conformaționale mult mai ușor de abordat, întrucît conformația lor de bază este de tip „scaun", ca și în cazul frecvent studiat al homociclului analog — ciclohexanul. Această conformație (simetrie D_{3d}), fiind relativ rigidă, poate fi satisfăcător caracterizată prin orientările axiale și ecuatoriale ale substituenților și printr-o geometrie bine definită [1, 2].

Conformația „scaun" pentru ciclul 1,3-dioxanic a fost sugerată încă în 1937 de către Otto [3], sprijinită ulterior prin studii asupra momentelor de dipol [4—6] și asupra spectrelor în IR [7], iar, mai tîrziu, confirmată prin rezultatele, în general indubitabile, furnizate de analiza prin raze X, recent discutate de Anteunis și colaboratorii [8].

Friebolin și colaboratorii [9], precum și Anderson și Brand [10] au calculat, pe baza datelor de rezonanță magnetică protonică (RMP) energia liberă de activare pentru inversia „scaun-scaun" la 1,3-dioxani (fig. 1), dovedind că procesul se petrece tot atît de ușor ca și în cazul ciclohexanului. Din aceste date (tabelul 1) se deduce că introducerea a două grupe alchil la atomul C(2) mărește mobilitatea ciclului, în vreme ce introducerea lor la C(5) o scade.

Spre deosebire de ciclohexan, în care toate pozițiile axiale sînt eclipsate, la 1,3-dioxan există trei poziții axiale diferențiate energetic: C(2), C(4) ≡ C(6) și C(5) (Fig. 2). Partea „alifatică" C(4)—C(5)—C(6) este aproximativ la fel de aplatizată ca în ciclohexan, în vreme ce partea „acetalică"

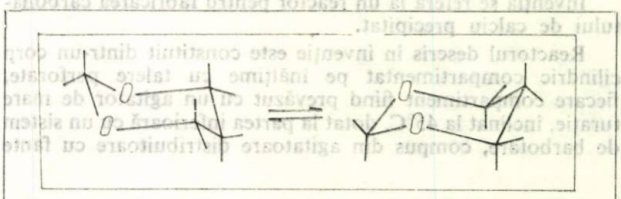


Fig. 1. Inversia „scaun—scaun" la 1,3-dioxani.

Ing. TRAIAN CHIRILĂ, ICECHIM, Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Laboratorul „Solventul"-Timișoara.

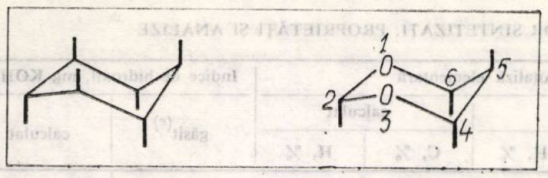


Fig. 2. Poziţiile axiale în ciclohexan şi în 1,3-dioxan.

Tabelul 1

ENERGIILE LIBERE DE ACTIVARE PENTRU INVERSIA „SCAUN–SCAUN" ÎN CAZUL UNOR SISTEME CICLICE HEXAATOMICE

Compusul	$\Delta G^{\neq}$ [9], kJ/mol	$\Delta G^{\neq}$ [10], kJ/mol
Ciclohexan	42,3	—
1,3-Ditian	39,35±1,25	—
1,3-Dioxan	40,6±0,8	37,7
2,2-Dimetil-1,3-dioxan	33,5	32,7
5,5-Dimetil-1,3-dioxan	46,9±1,0	44,0
2,2,5,5-Tetrametil-1,3-dioxan	—	34,3

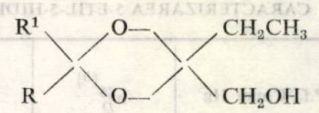
O(1)—C(2)—O(3) este în mod pronunţat mai încreţită din cauza diferenţei dintre lungimile celor două tipuri de legături chimice implicate. Aceasta face ca substituenţii alchil de la C(2) să fie supuşi unor interacţiuni 2,4- şi 2,6-*sin*-axiale apreciabile. Din acest motiv, energiile conformaţionale ale grupelor alchil din 4*a* şi 6*a* sînt mai mari la 1,3-dioxani decît la derivaţii ciclohexanului.

Într-o încercare de a evalua, prin tehnici de spectrometrie de RMP, repercusiunile diverselor încărcări substitutive la atomul C(2), cînd atomul C(5) este disubstituit, a fost studiată o serie de 1,3-dioxani-5,5-disubstituiţi, avînd poziţia C(2) nesubstituită, monosubstituită şi disubstituită. Pentru aceste studii, s-a apelat la modele uşor abordabile din punct de vedere sintetic, şi anume 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanii obţinuţi prin acetalizarea (respectiv, cetalizarea) 1,1,1-tri(hidroximetil)-propanului (trimetilolpropan).

Sinteza 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanilor

Deşi trimetilolpropanul a devenit în prezent un produs uzual şi uşor disponibil, cu numeroase utilizări în sinteza organică, au fost raportate relativ puţine acetalizări (cetalizări) ciclice [11—17]. În general, aceste reacţii nu prezintă dificultăţi majore; în prezenţa unor catalizatori consacraţi (acid clorhidric [15], acid sulfuric [13], acid *p*-toluensulfonic [14—16]), în solvenţi inerţi faţă de mediul de reacţie, cu sau fără eliminarea apei formate, s-au realizat acetalizările (cetalizările) trimetilolpropanului cu: aldehide saturate [15, 17], nesaturate [14, 15] şi aromatice [12, 13, 15], cetone saturate [11, 12, 16] şi aromatice [16], precum şi cu β-cetoesteri [16].

Compuşii (I) — (VII) au fost sintetizaţi prin (a)cetalizarea unor compuşi carbonilici cu trimetilolpropanul (TMP):



I: R = R¹ = H; *II*: R = R¹ = CH_3;
III: R = H, R¹ = $CH(CH_3)_2$;
IV: R = CH_3, R¹ = CH_2CH_3; *V*: R = R¹ = CH_2CH_3;
VI: R = CH_3, R¹ = $CH_2CH_2CH_3$;
VII: R = CH_3, R¹ = $CH_2CH(CH_3)_2$

În timp ce compuşii (III) — (VII) au putut fi obţinuţi urmîndu-se un procedeu general, caracterizat prin: exces de TMP, solvent inert faţă de reactanţi (benzen sau toluen), acid *p*-toluensulfonic (catalizator) şi eliminarea continuă a apei formate în reacţie, compuşii (I) şi (II) au necesitat metode particulare. Pentru obţinerea compusului (I) s-a reacţionat paraformaldehida (în exces) cu TMP în prezenţa acidului sulfuric şi în absenţa solvenţilor. Amestecul a fost menţinut timp mai îndelungat la reflux total, fără scoaterea apei formate. Probleme şi mai dificile a ridicat sinteza compusului (II); volatilitatea ridicată a acetonei a impus folosirea unei cantităţi mari din acest reactant, pentru a realiza scoaterea unei cantităţi acceptabile de apă. Reacţia s-a efectuat în toluen, introducîndu-se treptat, cu ajutorul unui dispozitiv adecvat [18], acetona cît mai aproape de fundul balonului. Au fost necesare durate mari şi, în general, s-au eliminat din sistem cel mult 65% din cantitatea de apă care se poate forma în reacţie. Mai departe, reacţia devine prea lentă, tendinţa principală constînd în eliminarea acetonei din sistem pe măsură ce se introduce.

Caracterizarea compuşilor (I) — (VII)

Rezultatele analizei compuşilor sintetizaţi sînt date în tabelul 2.

Spectrele în IR au fost înregistrate în film lichid (geamuri NaCl). În tabelul 3 se dau benzile caracteristice amprentei eter-acetalice din regiunea 900—1200 cm^{-1}. Se constată că această regiune, datorată vibraţiilor ciclului —C—O—C—O—C—, este bogată în benzi (8—9 benzi) şi apare ca foarte specifică pentru aceşti compuşi, după cum era de aşteptat [17, 21, 22].

Identificarea benzii corespunzătoare vibraţiei de valenţă ν_{C-OH} devine foarte dificilă din cauza acestei abundenţe de benzi. În alcoolii primari obişnuiţi, banda ν_{C-OH} este situată în regiunea 1 030—1 075 cm^{-1}; ţinînd seamă de faptul că legătura C—O este deosebit de sensibilă la efecte stereoelectronice, este posibil ca în 1,3-dioxanii studiaţi banda să sufere modificări ale frecvenţei. Banda care apare la 1 010—1 020 cm^{-1} (în compusul IV nu este sesizabilă) are totuşi o valoare a frecvenţei prea mică spre a putea fi atribuită acestei vibraţii. Pot fi luate, însă, în considerare benzile situate la 1 030—1 050 şi 1 080—1100 cm^{-1}. Faptul că asemenea benzi apar şi în unii 1,3-dioxani care nu conţin grupe hidroxil, cum sînt [23, 24]: VIII

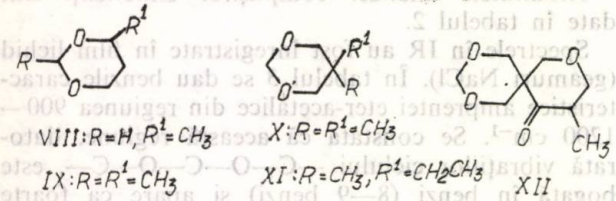
Tabelul 2

CARACTERIZAREA 5-ETIL-5-HIDROXIMETIL-1,3-DIOXANILOR SINTETIZAŢI. PROPRIETĂŢI ŞI ANALIZE

Compus [a]	P.f., °C/mm Hg	n_D^{25} [b]	d_4^{25} [c], g/cm³	Analiză elementară				Indice de hidroxil, mg KOH/g	
				găsit [d]		calculat		găsit [e]	calculat
				C, %	H, %	C, %	H, %		
I [f]	107—108/8—9	1,4588	1,0952	55,74	9,81	57,51	9,65	384,6	383,82
II [g]	86,5—87/3 88,5—91/4—5	1,4551	1,0315	62,10	10,86	62,04	10,41	321,7	322,02
III [h]	134—136/13 107—108/4—5	1,4550	1,0115	63,46	11,02	63,79	10,70	299,7	298,03
IV [i, j]	114—115/4—5	1,4591	1,0210	64,00	11,24	63,79	10,70	297,6	298,03
V	119,5—120/5 132,5—133/7—8	1,4626	1,0185	65,31	11,36	65,31	10,96	280,2	277,36
VI	116—118/5—6	1,4592	1,0080	65,54	11,50	65,31	10,96	279,5	277,36
VII [k]	119,5—121/5 122—123/6	1,4594	0,9939	66,70	11,71	66,63	11,18	255,8	259,38

[a] Formulele sînt date în text.
[b] Refractometru Abbe (VEB Zeiss Jena), la 25 ± 0,2°C.
[c] Picnometru (10 cm³) cu termometru; media a 2 determinări la 25 ± 0,5°C.
[d] Analizor Perkin-Elmer Model 240B cu calculator programabil Tektronix Model 31.
[e] Metoda Verley-Bölsing [19]; media a 4 determinări.
[f] Se raportează [15]: p.f. 124—125°C/15 mm Hg, $n_{20}^{D} = 1,4622$, $d^{20} = 1,1006$.
[g] Se raportează [16]: p.f. 90—92°C/0,6 mm Hg.
[h] Se raportează [15]: p.f. 138—140°C/18 mm Hg, $n_D^{20} = 1,4562$, $d^{20} = 1,0236$; [17]: $n_D^{20} = 1,4561$, $d_4^{20} = 1,0163$ g/cm³.
[i] Se raportează [16]: p.f. 94°C/0,6 mm Hg.
[j] Din cauza unei erori de redactare, valoarea raportată anterior [20] pentru indicele de refracţie este incorectă.
[k] Se raportează [16]: p.f. 95—96°C/0,5 mm Hg.

(1 038 şi 1 092 cm^{-1}), IX (1 043 şi 1 082 cm^{-1}), X (1 040 şi 1 100 cm^{-1}), XI (1 032 şi 1 100 cm^{-1}) şi XII (1 041 şi 1 092 cm^{-1}), exclude posibilitatea atribuirii lor vibraţiei ν_{C-OH}, indicînd de fapt



că sînt benzi specifice amprentei. În trei dintre compuşii studiaţi (III, V şi VII), benzile situate, respectiv, la: 1060 (fi), 1053 (i) şi 1055 (i, u) cm^{-1} se datorează cu mare probabilitate vibraţiei ν_{C-OH} În ceilalţi compuşi, benzile corespunzătoare sînt, evident acoperite de amprenta eter-acetalică.

Ledwoch [23] a arătat prezenţa aproape regulată în spectrele 1,3-dioxanilor a unor benzi în regiunea 2720—2795 cm^{-1}, a căror natură nu o explică. În cazul compuşilor studiaţi în prezenta lucrare, au fost evidenţiate asemenea benzi (slabe) doar în (I) şi în (III), cu poziţia C(2) nesubstituită şi, respectiv, parţial substituită: (I): 2760 cm^{-1}; (III): 2750 şi 2770 cm^{-1}. Este cît se poate de evident că aceste benzi se datorează vibraţiei de valenţă ν_{C-OH} din secvenţele structurale OCH_2O şi OCHO

Tabelul 3

BENZILE CARACTERISTICE DIN REGIUNEA 900—1200 cm^{-1} ÎN SPECTRELE COMPUŞILOR (I) — (VII)

Compus [a]	Benzi caracteristice [b], $\tilde{\nu}$ cm^{-1}
I [c]	920 i; 950 s; 980 s; 1020 i; 1040 m, u; 1090 m; 1130 s, u; 1150 fi; 1180 s, u
II	930 s; 950 fs; 980 s; 1020 m, u; 1050 fi; 1085 fi; 1160 i; 1180 m, u; 1200 fi
III	920 i; 950 i; 965 m; 1010 m, u; 1030 fi; 1100 fi; 1140 i; 1160 i, u; 1180 m
IV	940 s; 970 m; 980 m; 1026—1053 fi, l; 1080 fi; 1120 fi; 1140 i, u; 1180 fi
V	907 i; 934 s; 967 s; 1013 s, u; 1034 i; 1093 fi; 1127 m; 1160 m; 1187 m
VI	905 m; 940 s; 980 m; 1020 m, u; 1047 i; 1093 fi; 1133 i; 1180 i; 1190 i, u
VII	913 s; 947 fs; 980 s; 1018 m, u; 1040 i; 1094 fi; 1133 m; 1186 m

[a] Formulele sînt date în text.
[b] Prescurtările folosite au următoarele semnificaţii: *s* — slab, *m* — mediu, *i* — intens, *l* — bandă largă, *u* — umăr, *f* — foarte.
[c] Pentru acest compus, se raportează şi următoarele benzi [23]: 920, 1035, 1102 şi 1168 cm^{-1} (soluţie în tetraclorură de carbon, aparat Perkin-Elmer 21).

[25] şi este deci firesc să nu apară în ceilalţi compuşi studiaţi, care au poziţia C(2) disubstituită (sînt cetali).

În regiunea 900—1200 cm^{-1} din spectrele compuşilor (III) şi (VII), s-a pus în evidenţă grupa izopropil prin banda intensă de la 1 173 cm^{-1} cu umăr la 1 140 cm^{-1}, foarte specifice acestei grupe [26].

Celelalte regiuni nu pun probleme deosebite de interpretare. În afara benzilor alchilice şi a celor corespunzătoare metilenilor endociclici (care în general se suprapun), s-au mai remarcat banda hidroxilică asociată intermolecular, la 3430—3460 cm^{-1}, precum şi banda specifică grupei etil (760—785 cm^{-1}).

În concluzie, spectrele în IR ale 1,3-dioxanilor sintetizaţi confirmă structura lor de acetali (cetali), scoţînd totodată în evidenţă specificitatea regiunii 900—1200 cm^{-1} pentru asemenea compuşi.

Partea experimentală

Materii prime şi auxiliare

Compuşii carbonilici puri folosiţi în sinteze au fost următorii: paraformaldehida, acetona, metiletilcetona (2-butanonă), dietilcetona (3-pentanonă), metilpropilcetona (2-pentanonă), metilizobutilcetona (4-metil-2-pentanonă); izobutiraldehida a fost furnizată ca produs tehnic şi nu a necesitat purificare suplimentară. Trimetilolpropanul folosit a fost produs tehnic. Dintre auxiliarii pentru sinteze, cu excepţia acidului *p*-toluensulfonic monohidrat, toţi ceilalţi (catalizatori, solvenţi, agenţi de neutralizare şi de uscare) au fost de provenienţă indigenă.

Sinteza compuşilor (III) — (VII)

Într-un balon de capacitate corespunzătoare, prevăzut cu agitator, termometru şi separator de apă Dean-Stark (cu refrigerent eficace), se introduce un amestec de trimetilolpropan şi compus carbonilic în raport molar de 1,06—1,2:1,0. Se mai introduce acid *p*-toluensulfonic monohidrat (0,3—0,5 g pentru 1 mol compus carbonilic) şi benzen sau toluen (40—60 ml pentru 1 mol compus carbonilic). Reacţia este condusă la reflux, pînă cînd nu se mai constată separarea de apă în fiola separatorului. În tabelul 4 se dau limitele extreme ale intervalului de temperatură în timpul refluxării, duratele necesare scoaterii din sistem a 2—4 moli apă formată, precum şi randamentele constante în urma mai multor sinteze efectuate în aceleaşi condiţii.

După răcirea amestecului din balon la 30—40°C, se adaugă soluţie apoasă 8—10% de carbonat sau hidroxid alcalin şi se agită încă o oră. După separare în pîlnie, faza organică se mai spală de 2—3 ori cu soluţie de 5% bicarbonat de sodiu, după care se usucă pe sulfat de sodiu anhidru şi se filtrează. Distilarea produselor s-a făcut în toate cazurile cu vid, folosind coloane Vigreux (50—100 cm în lungime).

Sinteza compusului (I)

Într-un balon de un litru, prevăzut cu agitator, termometru şi refrigerent Liebig, se introduc

Tabelul 4

DATE ASUPRA SINTEZEI COMPUŞILOR (III) — (VII)

Compus[a]	Interval de reflux, °C	Durată de reflux, h	Randament[b], %
III	74—96	2—3	86,5
IV	79—94	4—6	65,8
V	87—100	9—10	70,8
VI	85—97	5—6	69,1
VII[c]	112—123	20—22	58,0

(a) Formulele sînt date în text.
(b) Randamentele au fost calculate după toate operaţiile de purificare şi reprezintă valorile maxime obţinute în fiecare serie de sinteze.
(c) Solvent: toluen. La ceilalţi compuşi, solventul folosit a fost benzenul.

5 moli formaldehidă, 4,5 moli trimetilolpropan şi 5 ml acid sulfuric concentrat. Se încălzeşte amestecul pînă la 105—106°C, cînd începe fierberea. După 12—14 ore la reflux total, amestecul se răceşte la temperatura ambiantă şi se introduce într-o pîlnie de separare de 2 l, în care se spală de 2—3 ori cu o soluţie apoasă de 15% hidroxid de sodiu saturată cu clorură de sodiu (se folosesc cîte 400—500 ml soluţie la o spălare). În continuare, se procedează ca în cazul anterior. Randament maxim 72%.

Sinteza compusului (II)

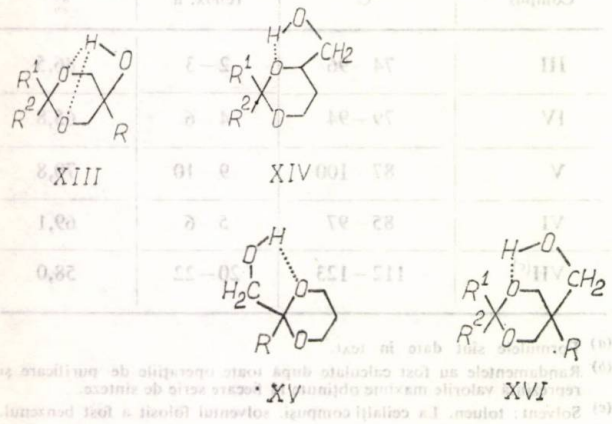
Balonul folosit este prevăzut cu agitator, termometru, separator Dean-Stark, pîlnie de picurare. La pîlnie se adaptează o piesă care permite introducerea conţinutului (acetonă) direct la partea inferioară a balonului.

În balon se introduc 3 moli trimetilolpropan, 250 ml toluen şi 3 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzeşte amestecul pînă la 110°C, cînd începe fierberea, moment în care, din pîlnie, se începe introducerea acetonei cu o astfel de viteză încît în fiola separatorului să se colecteze tot timpul apă de reacţie. După 10—12 ore, perioadă în care s-au introdus în sistem circa 6 moli acetonă, nu se mai constată separarea apei în fiolă. Se răceşte amestecul şi se spală într-o pîlnie de separare de 2—3 ori cu soluţie 8—10% carbonat de sodiu. În continuare, se procedează ca în cazurile anterioare. Randament maxim 58%.

Cercetări prin spectrometria în IR, asupra legăturilor de hidrogen intramoleculare în 5-hidroximetil-1,3-dioxanii sintetizaţi

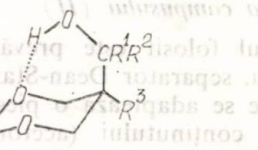
În vreme ce 5-hidroxi-1,3-dioxanii oferă exemple tipice de legături de hidrogen intramoleculare, care apar nu numai în diastereoizomerii *Z* (unde sînt exclusive), dar şi în diastereoizomerii *E* (într-o anumită proporţie dictată de situaţia conformaţională) [27—37] şi care recent s-a dovedit că sînt bifurcate [38] (XIII), în cazul 1,3-dioxanilor substituiţi cu grupe hidroximetil apar situaţii aparte. Astfel, este dovedită existenţa legăturilor de hidro-

gen intramoleculare în 4-hidroximetil-1,3-dioxani (XIV) [39] şi în 2-hidroximetil-1,3-dioxani (XV) [40, 41]. De asemenea, s-a susţinut în mod neconcludent şi fără dovezi experimentale existenţa acestor



XIII XIV XV XVI

legături şi în 5-hidroximetil-1,3-dioxani (XVI) [42, 43]. Eliel şi Banks [44] au demonstrat, însă, absenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare în compuşii (XVI), arătînd că acestea apar numai atunci cînd cel puţin unul din atomii de hidrogen din metilenul grupei hidroximetil este substituit cu alchil, adică în compuşii de tipul (XVII) (R^1 şi/sau R^2 fiind diferiţi de hidrogen). Crabb şi Newton [45] sesizaseră, de altfel, apariţia legăturilor de hidrogen intramoleculare în compuşii (XVII) ($R = CH_3$, $t-C_4H_9$, C_6H_5; $R^2 = R^3 = CH_3$; $R^1 = H$).



XVII

Absenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare în compuşii (XVII) (evident diastereoizomerii E), cînd $R^1 = R^2 = H$, a fost pusă pe seama eclipsărilor şi tensiunii sterice care intervin inerent în compuşii ciclici, dar în special pe seama unei interacţiuni de tip dipol-dipol nefavorabile, între dipolul C—O—H din grupa hidroximetil şi dipolul C—O—C din ciclu [44]. Deşi atacabile, aceste argumente au suport experimental [40, 41].

Cînd în diastereoizomerii E ai 1,3-dioxanilor (XVII), R^1 şi R^2 nu sînt atomi de hidrogen, substituenţii respectivi fac ca grupa CR^1R^2OH să adopte, la diluţii mari care asigură absenţa legăturilor de hidrogen intermoleculare, o conformaţie cu grupa hidroxil situată înspre interiorul ciclului

Fig. 3. Orientarea probabilă a grupei hidroxil în 1,3-dioxanii substituiţi la atomul C(5) cu grupa $C(CH_3)_2OH$.

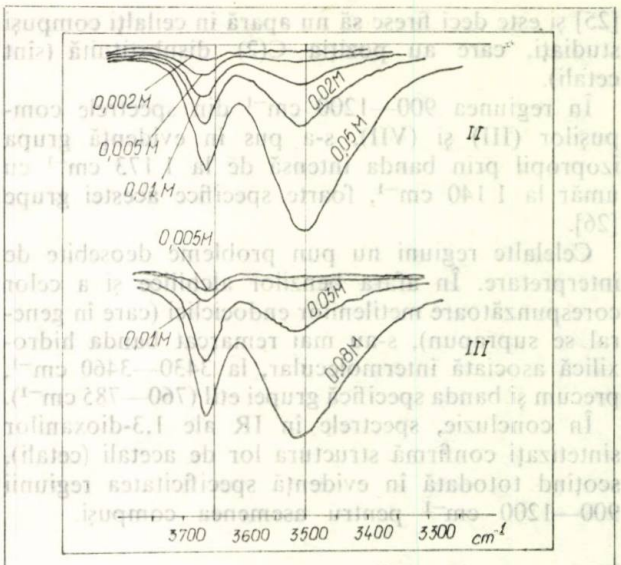


Fig. 4. Spectrele în IR ale compuşilor (II) şi (III) în regiunea vibraţiei de valenţă OH, la diverse concentraţii în tetraclorură de carbon (cuvă CaF_2/0,59 mm).

(fig. 3), ceea ce favorizează, evident, formarea legăturilor intramoleculare. Conformaţiile avînd grupa (grupele) alchil R^1 şi/sau R^2 orientate înspre interiorul ciclului sînt defavorizate energetic [46] şi apar numai la concentraţii mari, cînd sînt adoptate pe seama legăturilor de hidrogen intermoleculare.

Analiza datelor din literatură, efectuată sugerează absenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare în compuşii (I) — (VII), în discuţie intrînd, evident, conformerii sau diastereoizomerii avînd grupa hidroximetil orientată axial. Deoarece problema este relativ puţin studiată şi, într-o oarecare măsură, controversată, în această lucrare s-a verificat absenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare prin studiul benzilor grupei hidroxil în spectrele în IR înregistrate la diverse concentraţii în tetraclorură de carbon. Faptul că unii dintre 1,3-dioxanii studiaţi (III, IV, VI şi VII) reprezintă amestecuri de diastereoizomeri nu afectează metodica de studiu, întrucît s-a constatat [44] că frecvenţele grupei OH sînt în general identice în perechile de diastereoizomeri.

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un aparat Specord 71 IR, folosind soluţii în tetraclorură de carbon, în cuve din fluorură de calciu (grosime 0,59 mm). Luînd în studiu compuşii (II) şi (III), despre care se poate presupune aprioric că reprezintă limite extreme (aproximativ) în ceea ce priveşte mobilitatea conformaţională, se constată (fig. 4) că la diluţii mari apare o singură bandă în jurul frecvenţei 3660 cm^{-1}, care nu poate fi atribuită decît vibraţiei grupei OH *neasociate* (grupele OH legate intramolecular prezintă benzi la 3560—3570 cm^{-1} [44, 45]). Cu creşterea concentraţiei, apare şi se intensifică banda corespunzătoare grupelor OH *asociate intermolecular*, la 3510—3520 cm^{-1}.

În ceilalţi 1,3-dioxani studiaţi, la concentraţia de 0,005 M (la care este evident exclusă apariţia legăturilor de hidrogen intermoleculare) nu s-a

putut, de asemenea, sesiza decît o singură bandă în regiunea 3650—3660 cm^{-1}, datorată în mod indubitabil grupelor OH libere.

Concluzii

1. Ca modele pentru studii de analiză conformațională asupra 1,3-dioxanilor-5,5-disubstituiți, avînd diverși substituenți la atomul C(2) din ciclu, acetalii (cetalii) ciclici obținuți din trimetilolpropan și diferiți compuși carbonilici s-au dovedit a fi adecvați, oferind și avantajul unei relativ ușoare obțineri.

2. Cercetările prin spectrometria în IR au confirmat structura de acetali (cetali) ciclici a compușilor sintetizați, scoțînd în evidență multitudinea benzilor de absorbție din regiunea 900—1200 cm^{-1}, specifică pentru secvențele de tip acetal—eteric C—O—C—O—C.

3. Studiul modificării cu concentrația a regiunii din spectrele în IR corespunzătoare vibrației grupei hidroxil a confirmat absența legăturilor de hidrogen intramoleculare între atomul de hidrogen hidroxilic și atomii de oxigen endociclici, indiferent de numărul și volumul substituenților de la atomul C(2).

Bibliografie

1. HASSEL, O. Quarterly Rev., **7**, 1953, p. 221.
2. BARTON, D. H. R. și COOKSON, R. C. Quarterly Rev., **10**, 1956, p. 44.
3. OTTO, M. M. J. Am. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 1590.
4. WALKER, R. și DAVIDSON, D. W. Can. J. Chem., **37**, 1959, p. 492; Chem. Abstr., **53**, 1959, 12772.
5. ARBUZOV, B. A. Bull. soc. chim. France, **1960**, p. 1311.
6. ARBUZOV, B. A. și YULDASHEVA, L. K. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otd. Khim. Nauk, **1962**, p. 1728 și 1734; Chem. Abstr., **58**, 1963, 12392.
7. LAURENT, P. A. și TARTE, P., Bull. soc. chim. France, **1958**, p. 1374; Chem. Abstr., **53**, 1959, 8810.
8. ANTEUNIS, M. J. O., TAVERNIER, D. și BORREMANS, F., Heterocycles, **4**, 1976, p. 293.
9. FRIEBOLIN, H., KABUSS, S., MAIER, W. și LUETTRINGHAUS, A., Tetrahedron Lett., **1962**, p. 683; Chem. Abstr., **58**, 1963, 2342.
10. ANDERSON, J. E. și BRAND, J. C. D., Trans. Faraday Soc., **62**, 1966, p. 39; Chem. Abstr., **64**, 1966, 12528.
11. NENTWIG, J. și SCHNELL, H. (Bayer), Brevet R.F.G. 1027204, 1958; Chem. Zentr., **1959**, p. 1607.
12. FIKENTSCHER, H., HERRLE, K. și GERSTNER, W. (BASF), Brevet R.F.G. 1053778, 1959; Chem. Abstr., **55**, 1961, 6045.
13. NEUNHOEFFER, O. și NEUNHOEFFER, H., Chem. Ber., **85**, 1962, p. 102.
14. * * * (Chem. Werke Albert), Brevet Franța 1369380, 1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, 569.
15. ANDREAS, F. și RAUE, G., J. prakt. Chem. IV, **36**, 1967, p. 170.
16. HANNIG, E. și WILHELM, H., Pharmazie, **24**, 1969, p. 32; Chem. Abstr., **70** 1969, 115085.
17. LÖCSEI, V., CHIRILĂ, T. și CSUNDERLIK, C., Bul. Științ. Teh. Inst. politehnic Timișoara, Ser. Chim., **24**, nr. 1, 1979, p. 102.
18. CHIRILĂ, T. și PAPE, R. F., Rev. chim., **28**, 1977, p. 827.
19. MEHLENBACHER, V. C. "Organic Analysis", Mitchell și alții (editori), I, Interscience, New York, 1953, p. 20.
20. CHIRILĂ, T. și PROȘTEANU, N., Rev. chim., **31**, 1980, p. 135.
21. CHIRILĂ, T., Rev. chim., **28**, 1977, p. 730.
22. CHIRILĂ, T. și PROȘTEANU, N., Analele Univ. Timișoara, Ser. Șt. fiz.-chim., **17**, nr. 1, 1979, p. 53.
23. LEDWOCH, K. — D., Freseniu, Z. Anal. Chem., **197**, 1963, p. 323.
24. WUNDERLICH, H., Fresenius, Z. Anal. Chem., **241**, 1968, p. 234.
25. * * * „Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", Grasselli, J. G. și Ritchey, W. M. (editori), ed. II, vol. **1**, CRC Press, Cleveland, 1975, p. 342.
26. NAKANISHI, K., "Infrared Absorption Spectroscopy. Practical", Holden-Day, San Francisco, 1962, p. 20.
27. BRIMACOMBE, J. S., FOSTER, A. B. și STACEY, M., Chem. Ind. 1958, p. 1228.
28. BARKER, S. A., BRIMACOMBE, J. S., FOSTER, A. B., WHIFFEN D. H. și ZWEIFEL, G., Tetrahedron, **7**, 1959, p. 10.
29. BRIMACOMBE, J. S., FOSTER, A. B. și HAINES, A. H., J. Chem. Soc., **1960**, p. 2582.
30. BAGGETT, N., BRIMACOMBE, J. S., FOSTER, A. B., STACEY, M. și WHIFFEN, D. H., J. Chem. Soc., 1960, p. 2574.
31. DOBINSON, B. și FOSTER, A. B., J. Chem. Soc., 1961, p. 2338.
32. BAGGETT, N., BUKHARI, M. A., FOSTER, A. B., LEHMANN, J. și WEBBER, J. M., J. Chem. Soc., **1963**, p. 4157.
33. BARKER, S. A., FOSTER, A. B., HAINES, A. H., LEHMANN, J., WEBBER, J. M. și ZWEIFEL, G., J. Chem. Soc., 1993, p. 4161.
34. AKSNES, G. și ALBRIKTSEN, P., Acta Chem. Scand., **20**, 1966, p. 1330; Chem. Abstr., **65**, 1966, 19983.
35. GELAS, J. și RAMBAUD, R., Bull. soc. chim. France, 1969, p. 1300.
36. GELAS, J., Bull. soc. chim. France, **1970**, p. 2341.
37. CALINAUD, P. și GELAS, J., Compt. rend., **274**, 1972, p. 1001.
38. JOCHIMS, J. C. și KOBAYASHI, Y., Tetrahedron Lett., **1976**, p. 2065.
39. FOSTER, A. B., RANDALL, M. H. și WEBBER, J. M., J. Chem. Soc., **1965**, p. 3388.
40. GELAS, J. și PETREQUIN, D., Compt. rend., **273**, 1971, p. 85.
41. GELAS, J. și PETREQUIN, D., Bull. soc. chim. France, 1972, p. 3471.
42. DELMAU, J., DUPLAN, J. și DAVIDSON, M., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 4371.
43. DUPLAN, J. C., DELMAU, J. și DAVIDSON, M., Bull. soc. chim. France, **1968**, p. 4081.
44. ELIEL, E. L. și BANKS, H. D., J. Am. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 4730 și 94, 1972, p. 171.
45. CRABB, T. A. și NEWTON, R. F., Tetrahedron, **26**, 1970, p. 693.
46. ELIEL, E. L. și KNOEBER, M. C., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3444.

Intrat în redacție: 11. III. 1981

recenzii

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Schwefel. Ergänzungsband 3. Schwefeloxide. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sulf. Volum suplimentar 3. Oxizii sulfului.** Springer Verlag, Berlin, 1980.

În tratat sînt descriși oxizii sulfului, combinații binare de compoziție variată, printre care se numără compușii comuni, bine cunoscuți ca dioxidul și trioxidul de sulf, dar și compușii exotici de compoziție S_nO ($n = 5-10$) formați prin adiția unui atom de oxigen la ciclurile de sulf S_n.

Primul capitol este dedicat oxizilor inferiori ai sulfului S_nO ($n = 5-10$) preparați și descriși în literatură în ultimii ani, prin oxidarea homociclurilor de sulf cu acid peroxotrifluoroacetic. În același capitol sînt tratați oxizii S_2O, S_2O_2, S_2O_3, SO, precum și unii anioni și cationi de aceeași compoziție. Sînt puține manuale și tratate care menționează aceste combinații anorganice.

Capitolul 2 este consacrat dioxidului de sulf și ionilor radicali corespunzători. Datorită importanței sale industriale, dioxidului de sulf a fost intens studiat, printr-o mare varietate de metode fizice și spectroscopice. De asemenea au fost studiate numeroase reacții chimice ale dioxidului de sulf. O importanță deosebită o prezintă proprietățile de solvent ale dioxidului de sulf lichid.

Capitolul 3 tratează trioxidul de sulf. Acest compus este interesant prin faptul că forma monomeră SO_3 nu este unică, trioxidul manifestînd tendință de polimerizare, cu formarea de molecule ciclice trimere S_3O_9 sau polimere $(SO_3)_x$. Trioxidul de sulf este o substanță extrem de reactivă și descrierea reacțiilor sale cu o mare varietate de alți compuși ocupă numeroase pagini în volum.

Ultimul capitol (de numai 3 pagini) descrie peroxizii sulfului $(SO_n)_x$ și SO_4, puțin studiați din cauza instabilității lor.

Acest volum este o sinteză a literaturii despre combinațiile binare sulf-oxigen, publicate pînă la sfîrșitul anului 1977. În lucrare se pot găsi date interesante despre compuși puțin cunoscuți, precum și despre combinații de mare importanță industrială, ca dioxidul și trioxidul de sulf. Nu sînt neglijate unele aspecte legate de rolul dioxidului de sulf ca agent poluant al atmosferei, eliminarea acestui contaminant din produsele gazoase de ardere a combustibililor, fiind o problemă de mare actualitate.

Prin publicarea acestui volum Institutul Gmelin a pus la dispoziția specialiștilor o sursă bibliografică extrem de valoroasă, care sintetizează un mare volum de date din literatură într-un spațiu restrîns și face accesibile informații prețioase despre compușii binari ai sulfului cu oxigenul.

I. HAIDUC

VIORICA NICU
STELA DRĂGAN

Îndepărtarea alcoolului 2-etil-hexilic din copolimerii destinați obținerii de schimbători de anioni

C.Z. 661.183.123.3

Se studiază îndepărtarea mediilor inerte, în particular a alcoolului 2-etilhexilic, din copolimerii destinați obținerii de schimbători de anioni, prin distilarea suspensiei de perle de copolimer în apă. Se stabilesc parametrii procesului (temperatură, presiune, raport copolimer—apă) și se apreciază eficiența lui pe baza unui bilanț de materiale.

The inert media removal, especially of the 2-ethylhexanol, from the copolymeres used for the anion exchanger preparation by suspension distillation of copolymer pearls in water is investigated. The process parameters (temperature, pressure, copolymer-water ratio) are established and the process efficiency is estimated on the basis of the material balance computation.

В работе изучено удаление инертных сред, в частности 2-этилгексилового спирта, из сополимеров, предназначенных для получения анионообменников, путем дистилляции водной суспензии перлов сополимера. Были установлены параметры процесса (температура, давление, соотношение сополимер — вода) и на основе материального баланса оценена его эффективность.

Mediile inerte folosite în procesul de copolimerizare, în particular alcoolul 2-etilhexilic, rămîn în perlele de copolimeri, de unde, pentru procesele ce urmează în obținerea de schimbători de anioni, trebuie îndepărtate. Metoda de îndepărtare trebuie astfel aleasă încît să nu altereze proprietățile copolimerului și să permită reutilizarea mediului inert (eventual după o prealabilă purificare de ingredienții folosiți în sistemul reacțional).

Într-un studiu preliminar s-au comparat diferite metode de îndepărtare, ca: centrifugare, uscare prin încălzire, extracție cu solvenți, extracție însoțită de distilarea azeotropului format, antrenare cu vapori de apă, uscare la vid. Concluziile acestui studiu arată că cea mai indicată metodă de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic este extracția simultan cu distilarea azeotropului alcool-solvent de extracție format. Solventul de extracție cel mai indicat este apa. Procedee asemănătoare, în principiu, se utilizează pentru îndepărtarea solvenților [1] sau a monomerilor nereacționați din particule de polimer sub formă de suspensie sau latex.

Scopul lucrării este stabilirea parametrilor procesului de îndepărtare a alcoolului prin metoda menționată și evaluarea eficienței procesului pe baza unui bilanț de materiale.

1. Determinarea experimentală

Alcoolul 2-etilhexilic (izooctanol), folosit ca mediu inert în procesul de copolimerizare a stirenului cu divinilbenzen, are temperatura de fierbere 183°C. El formează cu apa un amestec azeotrop cu punctul de fierbere la 99,1°C și compoziția 20% alcool și 80% apă.

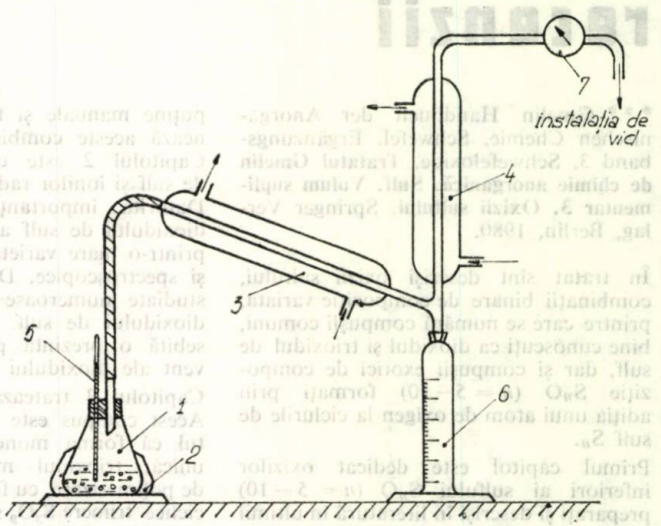


Fig. 1. Instalație experimentală pentru îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilfic

Ing. VIORICA NICU, Institutul politehnic, Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. STELA DRĂGAN, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" Iași.

Solubilitatea izooctanolului în apă variază de la 0,1 g, pentru reactiv industrial, la 10 g pentru reactiv p.a., la 100 ml apă, pentru o temperatură de 20°C.

Îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic din perlele de copolimer se realizează în laborator în instalația prezentată în figura 1. Perlele de copolimer obținute după filtrarea masei de reacție sînt introduse în vasul *1*, adăugîndu-se și o cantitate de apă. Încălzirea vasului *1* cu manșonul *2* are drept urmare degajarea produselor volatile din sistem, care se condensează în refrigerentele *3* și *4*, condensul colectîndu-se în vasul gradat *6*. Legătura între vasul *1* și refrigerentul *3* se face printr-un tub de sticlă izolat cu azbest, pentru a evita condensarea vaporilor. Faza organică, ce conține mediul inert, de densitate mai mică, se separă de faza apoasă în vasul *6*, putîndu-se urmări cinetica procesului.

Parametrii de lucru, temperatura și presiunea se pot urmări la aparatele de măsură corespunzătoare *5* și *7*. Determinările au fost conduse pînă la obținerea unui volum constant de fază organică.

2. Parametrii procesului

a. *Temperatura*

În toate determinările experimentale de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic la presiune atmosferică temperatura în sistem a oscilat în intervalul 99—100,3°C, deci între temperatura de fierbere a azeotropului apă-alcool 2-etilhexilic și aceea a apei (variabilă în funcție de presiunea atmosferică). Aceasta se explică prin faptul că evaporarea azeotropului are loc simultan cu procesul de extracție a alcoolului 2-etilhexilic din perlele de copolimer.

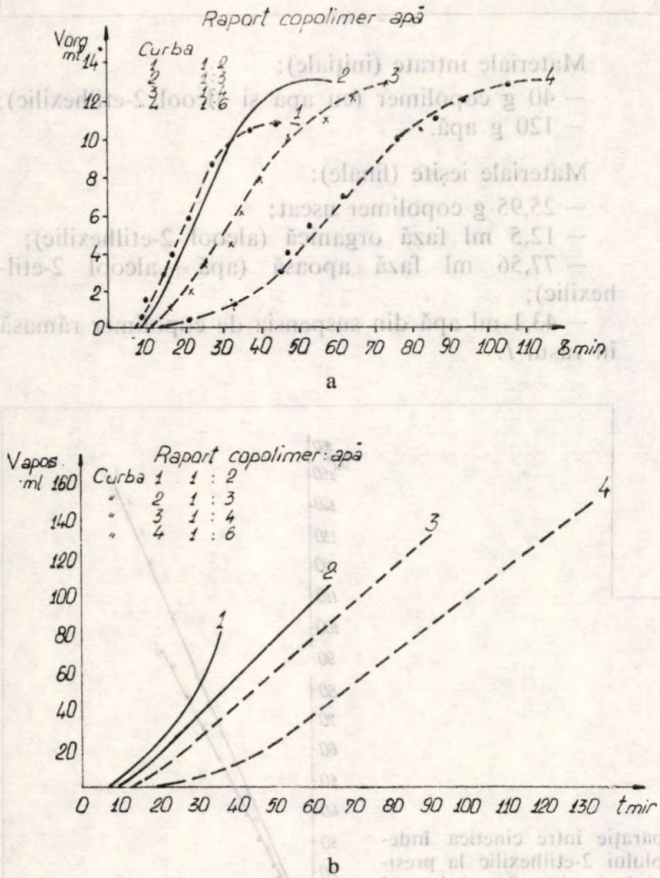


Fig. 2. Variația în timp a volumului de fază lichidă îndepărtată din sistem la diferite rapoarte copolimer—apă:
a — volum de fază organică; *b* — volum de fază apoasă.

b. *Raportul copolimer — apă*

Cantitatea de apă introdusă pentru îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic, respectiv raportul copolimer-apă, este determinantă în dimensionarea instalației în care va avea loc procesul.

În determinările experimentale s-a lucrat cu rapoarte gravimetrice copolimer-apă cuprinse în domeniul 1:2 pînă la 1:6, menținîndu-se constantă cantitatea inițială de copolimer (50 g). Rezultatele unui asemenea set de determinări sînt prezentate în figura 2.

Durata totală a procesului (din momentul cînd începe încălzirea probei pînă la atingerea unui volum constant de fază organică) crește odată cu creșterea cantității de apă adăugată pentru îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic. O micșorare a raportului copolimer-apă de la 1:6 la 1:3 determină o scădere cu 45% a duratei totale a procesului (fig. 2, *a*). Cantitatea de apă adăugată nu poate fi micșorată sub raportul 1:3, deoarece în acest caz nu mai este posibilă îndepărtarea întregii cantități de alcool 2-etilhexilic (fig. 2*a*, curba *1*).

Urmărindu-se desfășurarea procesului numai în perioada de evaporare (de culegere a condensului), se observă o evoluție foarte asemănătoare a procesului în domeniul rapoartelor copolimer-apă 1:3÷1:6.

Folosind un raport gravimetric copolimer (umed) — apă de 1:3, se realizează în timpul cel mai scurt îndepărtarea completă a alcoolului 2-etilhexilic.

c. *Influența vidului asupra procesului de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic*

S-ar părea că efectuînd procesul sub vacuum se va realiza o micșorare a duratei lui. Într-adevăr, perioada de preîncălzire pentru aducerea la temperatura de fierbere este redusă cu 50% prin folosirea unui vid de 22 mm Hg (fig. 3), la raportul optim de copolimer-apă de 1:3, ceea ce este firesc, dacă se are în vedere temperatura de 44°C la care are loc fierberea la vidul respectiv. Desfășurarea în continuare a procesului anulează, însă, acest avantaj al folosirii vidului, durata totală fiind mai mare (curba V — fig. 3, *a*) decît în cazul folosirii presiunii atmosferice (curba P), iar eficiența sa mai mică (se extrag numai 90% din cantitatea de alcool 2-etilhexilic).

S-ar putea, însă, ca îndepărtarea incompletă a alcoolului 2-etilhexilic la vid să fie o urmare a cantității mici de apă introdusă în proces. Rezultatele prezentate în figura 4 infirmă această ipoteză, deoarece chiar la un raport copolimer-apă de 1:6 îndepărtarea alcoolului nu este completă.

Această comportare se explică, probabil, după cum urmează:

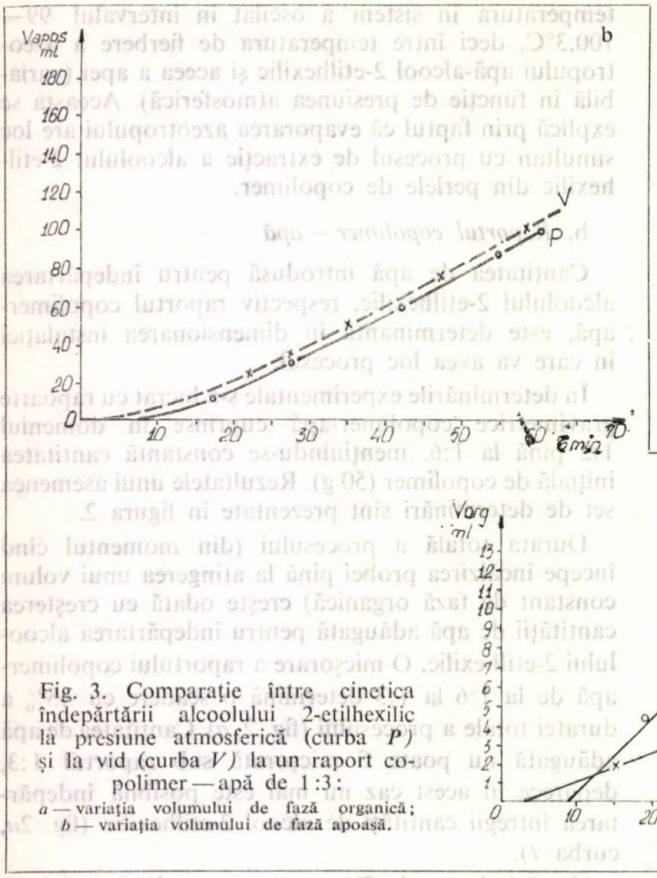


Fig. 3. Comparație între cinetica îndepărtării alcoolului 2-etilhexilic la presiune atmosferică (curba *P*) și la vid (curba *V*) la un raport copolimer — apă de 1:3:
a — variația volumului de fază organică;
b — variația volumului de fază apoasă.

La folosirea vidului, mai există în plus un inconvenient, legat de exploatarea instalației, și anume posibilitatea de a avea loc antrenări de perle de copolimer în instalație.

Din considerentele prezentate, la care se adaugă și dificultăți de realizare și exploatare a instalației la vid, s-a renunțat la utilizarea vacuumului în procesul de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic din copolimeri.

3. Bilanțul de materiale al procesului de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic din copolimeri

Rezultatele determinării experimentale de laborator pentru care s-a întocmit bilanțul de materiale sînt următoarele:

Pe de o parte, datorită temperaturii mai scăzute la care are loc procesul de evaporare la vid (44°C), scade viteza de extracție a alcoolului 2-etilhexilic în apă, determinînd scăderea gradului de extracție. Aceasta face ca pe aceeași durată să se îndepărteze o cantitate mai mică de alcool la vid, în comparație cu presiunea atmosferică (fig. 3*a*, 4*b*). Pe de altă parte, prin aplicarea vidului se produce o creștere accentuată a vitezei de evaporare, ceea ce determină îndepărtarea unui volum mai mare de apă, în același timp, la vid, față de cantitatea de apă îndepărtată la presiunea atmosferică (fig. 5*b*, 4*a*). Aceasta are ca urmare micșorarea cantității de apă rămasă în sistem (vasul *1*) pentru extracție și, deci, creșterea duratei necesare pentru îndepărtarea aceleiași cantități de alcool, în cazul folosirii vidului față de presiunea atmosferică. Rezultatul final constă în creșterea duratei totale a procesului și scăderea eficienței lui.

Materiale intrate (inițiale):

— 40 g copolimer (cu apă și alcool 2-etilhexilic);
— 120 g apă.

Materiale ieșite (finale):

— 25,95 g copolimer uscat;
— 12,5 ml fază organică (alcool 2-etilhexilic);
— 77,56 ml fază apoasă (apă + alcool 2-etilhexilic);
— 43,1 ml apă din suspensia de copolimer rămasă în vasul *1*.

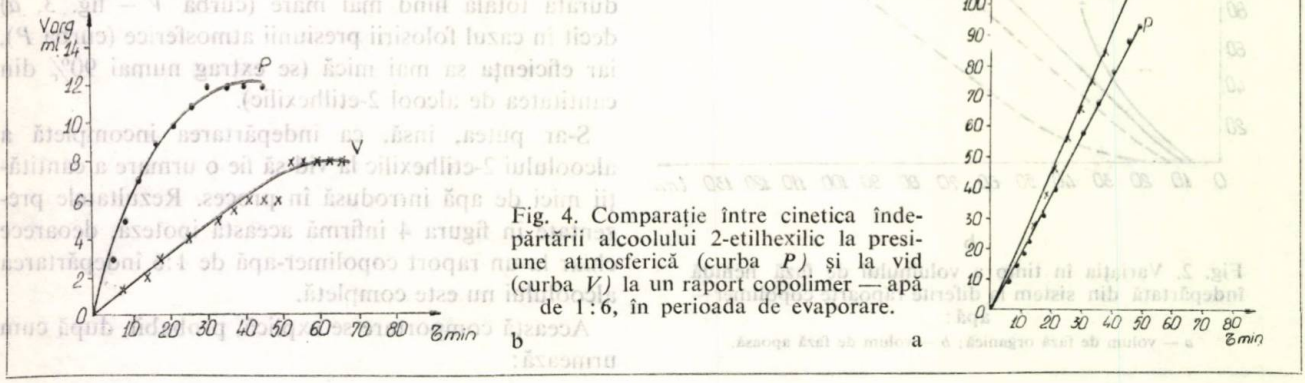


Fig. 4. Comparație între cinetica îndepărtării alcoolului 2-etilhexilic la presiune atmosferică (curba *P*) și la vid (curba *V*) la un raport copolimer — apă de 1:6, în perioada de evaporare.

Tabelul 1

Curent	Mărimea curentului		Compoziție						
			copolimer		alcool 2-etilhexilic			apă	
	ml	g	g	%g	ml	g	%g	g	%g
1	—	40	25,95	64,9	13,26	11,05	27,6	3	7,5
2	120	120	—	—	—	—	—	120	100
3 f. org.	12,5	10,42	—	—	12,5	10,42	100	—	—
3 f. ap.	77,56	77,5	—	—	0,76	0,63	0,812	76,87	99,1
4	—	72,05	25,95	36,01	—	—	—	46,10	63,98

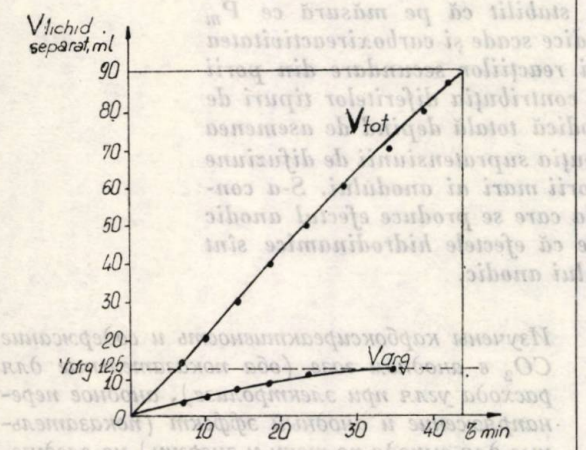


Fig. 5. Îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic la presiune atmosferică și la un raport copolimer — apă de 1:3.

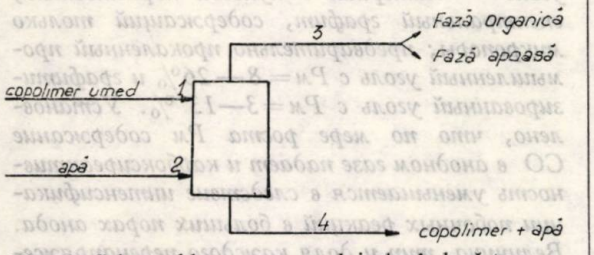


Fig. 6. Schema-bloc a procesului de îndepărtare a alcoolului 2-etilhexilic din copolimer.

Volumele de fază organică și apoasă sînt cele rezultate din figura 5.

Proprietățile fizico-chimice ale alcoolului 2-etilhexilic necesare la întocmirea bilanțului de materiale sînt următoarele:

— densitatea: 0,834 g/ml;

— solubilitatea în apă: 10 g/100 ml la 20°C pentru reactiv p.a. și 0,1 g/100 ml apă la 20°C pentru reactiv industrial.

Verificînd experimental solubilitatea alcoolului 2-etilhexilic cu care s-a lucrat în sistem, s-a găsit 1 ml alcool la 100 ml apă, la 20°C. Prin urmare, volumul de fază apoasă (77,56 ml) separat din proces va conține 0,76 ml alcool 2-etilhexilic, respectiv 0,63 g alcool, restul fiind apă.

Schema-bloc a sistemului este prezentată în figura 6.

Faza organică separată (curentul 3) are compoziția 90% alcool 2-etilhexilic, 5% stiren, restul fiind apă, dietilbenzen (impuritate din divinilbenzen) și alte impurități. În alcătuirea bilanțului de materiale s-a introdus ipoteza simplificatoare și anume că faza organică are compoziția 100% alcool 2-etilhexilic. Se poate ușor calcula cantitatea fiecărui component în faza organică, cunoscîndu-i exact compoziția.

Bilanțul de materiale al sistemului se întocmește folosind drept substanțe de legătură copolimerul uscat între curenții 1 și 4 și alcoolul 2-etilhexilic, între curenții 1 și 3. Se obține bilanțul de materiale prezentat în tabelul 1.

Din alcoolul 2-etilhexilic existent în copolimer se pierde circa 6%, datorită solvirii în apă (în faza apoasă), restul fiind recuperat. Din faza organică rezultată alcoolul 2-etilhexilic se poate separa în stare pură, printr-un proces de distilare, putînd fi apoi reutilizat în reacția de copolimerizare stiren-divinilbenzen.

4. Concluzii

Îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic din copolimerii destinați obținerii schimbătorilor de anioni se poate realiza prin distilarea suspensiei de perle de copolimer în apă. Metoda este eficientă și permite recuperarea alcoolului 2-etilhexilic separat, în vederea reutilizării lui în procesul de copolimerizare.

Procesul se realizează la presiune atmosferică, la temperatura 99—100°C și cu un raport gravimetric copolimer-apă de 1:3.

Bibliografie

1. GOLDENBERG, N., ș.a. „Poliolefine", Ed. tehnică, București, 1977.
2. HODGMAN, Ch., „Handbook of Chemistry and Physics", Chem. Rub. Publ. Comp., Cleveland-Ohio, 1960.
3. ROBU, V. I., „Distilare fracționată", Ed. tehnică, București, 1963.
4. TUDOSE, R. Z. ș.a., „Procese, operații, utilaje în industria chimică" Ed. didactică și pedagogică, București, 1977.
5. HENLEY, E. J., „Material and Energy Balance Computations", J. Wiley New York, 1969.
6. HIMMELBLAU, M. D., „Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering", Prentice-Hall. New Jersey, 1974.
7. * * * Brevet R.S.R. nr. 78758, 1979.

Intrat în redacție: 21. V. 1980.

ŞTEFANIA ZUCA
IOAN GALASIU
MARIANA TERZI

Studiul proceselor anodice la electroliza topiturilor criolit — alumină *

C.Z. 669.713.7

S-au studiat carboxireactivitatea şi conţinutul de CO_2 în gazele anodice, (ambele relevante pentru consumul de cărbune în electroliză), şi supratensiunea anodică şi efectul anodic (relevante pentru randamentul de curent şi de energie), pe următorii anozi de cărbune cu porozitate datorită porilor mai mari de 7,5 μm, P_m, diferită: cărbune vitros material cu porozitate nulă, grafit spectral ce conţine numai micropori, cărbune industrial precopt cu $P_m = 8—26\%$ şi cărbune grafitizat cu porozitatea $P_m = 3—13\%$. S-a stabilit că pe măsură ce P_m creşte, conţinutul de CO_2 în gazele anodice scade şi carboxireactivitatea scade ca o consecinţă a intensificării reacţiilor secundare din porii mari ai anodului. Valoarea, tipul şi contribuţia diferitelor tipuri de supratensiune la supratensiunea anodică totală depind de asemenea de P_m. Cînd P_m creşte, creşte şi contribuţia supratensiunii de difuziune cauzată de difuziunea „în" şi „din" porii mari ai anodului. S-a constatat că densitatea critică de curent la care se produce efectul anodic scade cînd P_m creşte ceea ce dovedeşte că efectele hidrodinamice sînt determinante pentru producerea efectului anodic.

The carboxyreactivity and the CO_2 content of the anodic gases, (monitors of carbon consumption in electrolysis), and the anodic overvoltage and the anode effect (both relevant of current and energy efficiency), were studied on the following carbon anodes with different porosities due to pores larger than 7.5 μm P_m: vitreous carbon, a non porous material, spectral graphite, which contains micropores, industrial baked carbon with $P_m = 8—26\%$ and graphitized carbon with $P_m = 3—13\%$. When P_m increases, the CO_2 content decreases and the carboxyreactivity increases, as a result of the intensification of the secondary reactions in the large sized anode pores. The value of the anodic overvoltage, the type and the contribution of various overvoltage types to the overall anodic overvoltage are also determined by P_m. The larger P_m is, the higher the contribution of the diffusion overvoltage originating in the diffusion into anode pores is. As c.c.d. decreases with increasing P_m, the hydrodynamic effects were shown to exert the main influence on the onset of the anode effect.

Изучены карбоксиреактивность и содержание CO_2 в анодном газе (оба показательные для расхода угля при электролизе), анодное перенапряжение и анодный эффект (показательные для выхода по току и энергии) на следующих угольных анодах с различной пористостью Рм (поры больше 7,5 мм): стеклообразный уголь — материал с нулевой пористостью; спектральный графит, содержащий только микропоры; предварительно прокаленный промышленный уголь с Рм = 8—26% и графитизированный уголь с Рм = 3—13 %. Установлено, что по мере роста Рм содержание CO в анодном газе падает и карбоксиреактивность уменьшается в следствие интенсификации побочных реакций в больших порах анода. Величина, тип и доля каждого перенапряжения, составляющего общее анодное перенапряжение зависят также от Рм. Когда Рм растет, увеличивается также степень участия диффузионного перенапряжения, обусловленного диффузией «в» и «из» больших пор анода. Установлено, что критическая плотность тока при которой происходит анодный эффект падает когда р м растет, что свидетельствует о том, что гидродинамические эффекты являются определяющими для возникновения анодного эффекта.

Procesele anodice au fost mult studiate [1, 2], deoarece sînt direct răspunzătoare de randamentul de curent şi de energie scăzut şi de consumul ridicat de cărbune, care caracterizează procedeul Hall-Heroult de obţinere a aluminiului. Cu toate acestea, mecanismul acestor procese este încă controversat şi necesită clarificări suplimentare. Din studiile întreprinse pînă în prezent rezultă, însă, fără echivoc

* Lucrarea a fost prezentată la Microsimpozionul ICECHIM Bucureşti, 23-24 ianuarie 1981.

Dr. doc. ŞTEFANIA ZUCA, dr. chim. IOAN GALASIU şi dr. chim. MARIANA TERZI, ICECHIM, Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

că aceste procese sînt controlate în principal de reacţiile care au loc la suprafaţa anodului de cărbune. Acest lucru prezintă o importanţă practică imediată, deoarece concentrează atenţia asupra proprietăţilor acestui electrod şi deschide posibilităţi de optimizare a procesului electrolitic şi prin modificarea corespunzătoare a materialului anodic.

Pornind de la aceste constatări, s-a întreprins un studiu sistematic vizînd corelarea proprietăţilor fizico-chimice ale anodului cu comportarea sa în electroliză [3—5]. S-a constatat astfel că dintre toţi parametrii ce caracterizează masa anodului, numai porozitatea datorită porilor mai mari de 7,5 μm joacă un rol hotărîtor. Acest nou parametru a fost denumit „porozitate mare", pentru a se distinge de „porozitatea totală", care însumează şi volumul microporilor şi care constituie în prezent unul dintre criteriile de calitate pentru anozii industriali.

În cele ce urmează se va discuta interdependenţa stabilită între „porozitatea mare" şi:

— supratensiunea anodică şi efectul anodic, parametri relevanţi pentru randamentul de curent şi, respectiv, de energie;

— carboxireactivitate şi conţinutul de CO_2 din gazele anodice, parametri relevanţi pentru consumul de cărbune.

Rezultate şi discuţii

Detaliile asupra metodelor experimentale de determinare a parametrilor în studiu sînt descrise în lucrările [3—5]. Se menţionează că supratensiunea anodică, $\eta_a = E_i - E_{rev.}$, unde E_i reprezintă potenţialul de polarizare şi $E_{rev.}$ cel de echilibru, a fost determinată prin măsurători curent — tensiune în condiţii galvanostatice şi în regim staţionar.

Densitatea critică de curent, $d_{cr} = \frac{I_{max}}{S_{anod}}$, densitatea de curent anodic la care se produce efectul anodic, a fost măsurată prin creşterea în trepte a tensiunii pînă în momentul cînd curentul a atins o valoare maximă şi a scăzut apoi instantaneu la zero.

Carboxireactivitatea, C, pierderile de cărbune prin reacţia Boudouard, s-a determinat circulînd CO_2 peste un eşantion din anodul de cărbune încălzit la 950°C şi cîntărind pierderile suferite.

Conţinutul de CO_2 în gazele anodice, % CO_2, s-a determinat prin analiză cromatografică în fază gazoasă.

Porozitatea mare, P_m, s-a măsurat prin metoda penetrării mercurului la presiune atmosferică.

Anozii de cărbune utilizaţi în electroliză avînd porozităţile P_m cuprinse între 0 şi 26%, au fost confecţionaţi din următoarele materiale:

— cărbune vitros un material fără pori;

— grafit spectral compact conţinînd numai micropori;

— cărbune grafitizat de diferite calităţi (d = 1,55 — 1,68 g cm^{-3}), cu porozitate variabilă, P_m = 3 — 13,5%;

— cărbune precopt cu porozitate variabilă, P_m = 8 — 26%, (probe prelevate din diferite şarje industriale, d = 1,55 — 1,68 g. cm^{-3} şi conţinut de cenuşe $\geqslant$ 0,5%, fabricate din cocs de petrol de diferite granulaţii şi smoală ca liant).

Electrolitul utilizat în experimentări a fost o topitură de criolit—alumină cu compoziţia 87,6% Na_3AlF_6 + 7,4% AlF_3 şi un conţinut variabil de Al_2O_3 (1,5 — 5%).

Corelaţia P_m-carboxireactivitate şi/sau conţinut de CO_2 în gazele anodice. Conform datelor experimentale prezentate în figura 1, se constată o creştere sistematică a carboxireactivităţii pe măsură ce P_m creşte, în timp ce conţinutul de CO_2 în gazele anodice scade în acelaşi sens. Dacă se ţine cont că procesul anodic de descărcare a ionilor de oxigen

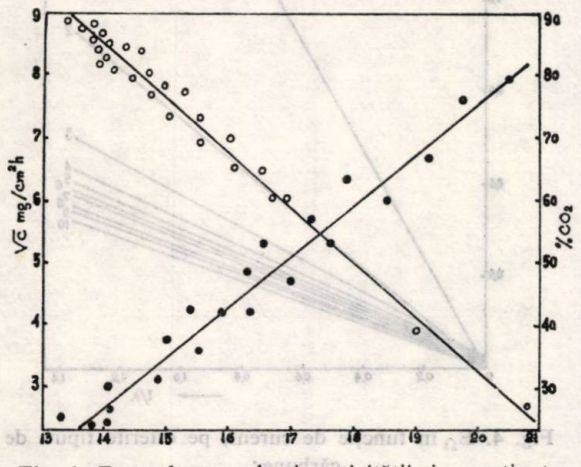


Fig. 1. Dependenţa carboxireactivităţii şi a conţinutului de CO_2 din gazele anodice de parametrul P_m:
● — C = — 8,7 + 0,81 P_m, cu un factor de corelare 0,90;
o — %CO_2 = 205,9—8,66 P_m, cu un factor de corelare de 0,95.

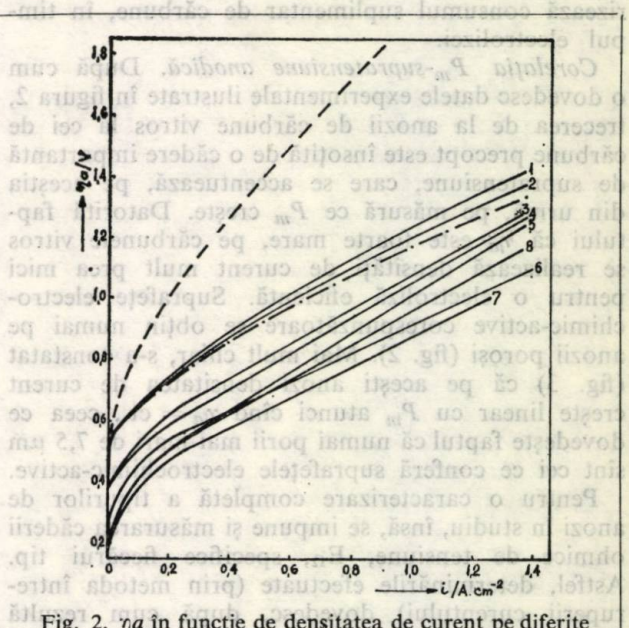


Fig. 2. ηa în funcţie de densitatea de curent pe diferite tipuri de cărbune:
— — — cărbune vitros; — · — · — grafit spectral compact;
—— cărbune precopt cu P_m variabil: *1*—10,8%; *2*—11,54%; *3*—12,82%; *4*—10,02%; *5*—13,60%; *6*—14,50%; *7*—16,28%; *8*—24,0%.

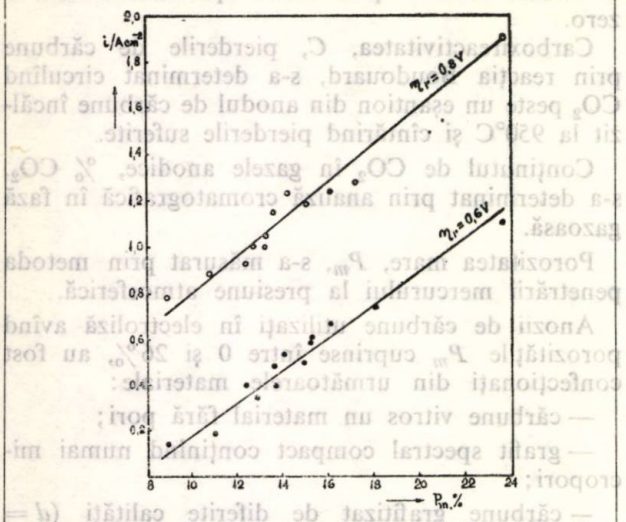


Fig. 3. Dependența densității de curent de P_m pe anozii de cărbune precopt.

este însoțit de reacția primară de oxidare:

$$C + O_2 = CO_2 \quad (1)$$

și de reacția secundară de tip Boudouard:

$$C + CO_2 = 2CO \quad (2)$$

atunci, conform datelor din figura 1, rezultă că reacția (2) are loc cu precădere în porii mai mari de 7,5 μm. Desigur, desorbția de CO_2 din porii mari este mai lentă, ceea ce favorizează reacția cu cărbunele anodic și conduce în plus și la o diminuare a suprafeței active a anodului și, implicit, la diminuarea conținutului de CO_2 în sensul ilustrat în figura 1. Este evident, deci, că anozii caracterizați prin valori P_m mai ridicate nu sînt convenabili pentru electroliza industrială, deoarece favorizează consumul suplimentar de cărbune, în timpul electrolizei.

Corelația P_m-supratensiune anodică. După cum o dovedesc datele experimentale ilustrate în figura 2, trecerea de la anozii de cărbune vitros la cei de cărbune precopt este însoțită de o cădere importantă de supratensiune, care se accentuează, pe aceștia din urmă, pe măsură ce P_m crește. Datorită faptului că η_a este foarte mare, pe cărbunele vitros se realizează densități de curent mult prea mici pentru o electroliză eficientă. Suprafețe electrochimic-active corespunzătoare se obțin numai pe anozii poroși (fig. 2). Mai mult chiar, s-a constatat (fig. 3) că pe acești anozi densitatea de curent crește linear cu P_m atunci cînd η_a = ct., ceea ce dovedește faptul că numai porii mai mari de 7,5 μm sînt cei ce conferă suprafețele electrochimic-active.

Pentru o caracterizare completă a tipurilor de anozi în studiu, însă, se impune și măsurarea căderii ohmice de tensiune, E_Ω, specifice fiecărui tip. Astfel, determinările efectuate (prin metoda întreruperii curentului) dovedesc, după cum rezultă din figura 4, că E_Ω crește odată cu P_m, sugerînd prin aceasta că acumularea bulelor de gaz în porii anodului cauzează o cădere ohmică de tensiune suplimentară. Deși este un material fără porozitate, cărbunele vitros se caracterizează prin valori E_Ω foarte mari, care nu pot fi explicate decît ținînd cont de umectabilitatea și reactivitatea scăzute ale acestui material [6]. Ca urmare, la suprafața electrodului se formează un film de gaz care induce o rezistență de polarizare apreciabilă [7] și, implicit, valori E_Ω foarte mari.

Aspectele discutate sugerează unele concluzii imediate cu implicații directe în practica industrială. Astfel, deși anozii caracterizați printr-o valoare P_m ridicată oferă suprafețe electrochimic-active mai mari, ei prezintă concomitent și căderi ohmice de tensiune mari, și prin urmare, o electroliză eficientă impune o soluție de compromis. În acord cu datele din figurile 2 și 4, anozii cu $P_m \geqslant 14\%$ nu sînt indicați pentru electroliza industrială.

Informații suplimentare privind interdependența $\eta_a - P_m$ sînt furnizate de dreptele Tafel: $\eta_r = \eta_a - E_\Omega = a + b \log i$, reprezentate în figura 5. Diferitele date numerice calculate din aceste drepte sînt prezentate sumar în tabelul 1.

După cum rezultă din aceste date, pe măsură ce P_m crește, se îngustează domeniul Tafel, descresc pantele Tafel, b, iar curenții de schimb, i_0 (calculați prin extrapolarea liniilor Tafel la $\eta = 0$), cresc. În cele ce urmează se vor arăta implicațiile acestor constatări. Astfel, *îngustarea domeniului Tafel* sugerează faptul că supratensiunea anodică pe anozii de cărbune precopt constă din cel puțin două tipuri de supratensiune:

— o supratensiune de tip Tafel, care, dată fiind dependența pronunțată a supratensiunii de natura cărbunelui anodic, semnalată în figura 2, poate fi atribuită unei reacții chimice lente, punct de vedere acceptat de cei mai mulți autori [8—15];

— o supratensiune de difuziune, care nu mai ascultă de legea Tafel și care contribuie cu atît mai

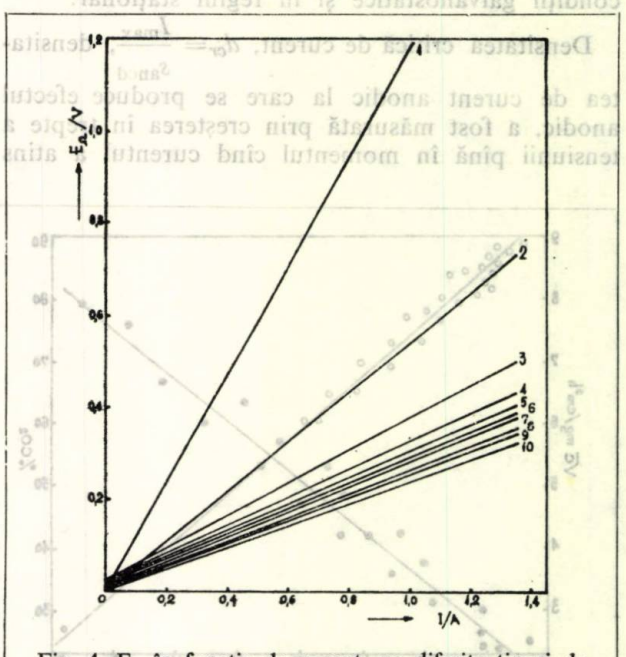


Fig. 4. E_Ω în funcție de curent, pe diferite tipuri de cărbune:
1 — cărbune vitros; *2* — grafit spectral; cărbune precopt cu *Pm* variabil: *3*—24%; *4*—16,28%; *5*—15,29%; *6*—14,73%; *7*—13,64%; *8*—12,8%; *9*—12,01%; *10*—11,54%, 8,5%, 8,9%.

Tabelul 1

COEFICIENȚII TAFEL ȘI PARAMETRII CINETICI PE ANOZII DE CĂRBUNE DE DIFERITE POROZITĂȚI P_m

Anod						
Tipul de cărbune	P_m %	a, V	b, V	Domeniul Tafel, A/cm²	$10^3 i_0$, A/cm²	p, pentru $n/\nu = 2$
Cărbune precopt	24	0,530	0,187	0,05—0,5	6,8	0,65
	16,28	0,545	0,215	0,05—0,6	6,0	0,57
	15,29	0,583	0,208	0,03—0,6	4,4	0,59
	14,73	0,611	0,202	0,03—0,7	4,3	0,61
	14,50	0,585	0,217	0,02—0,8	4,1	0,56
	13,98	0,656	0,242	0,05—0,7	3,6	0,51
	13,63	0,610	0,271	0,05—0,7	3,3	0,45
	12,60	0,710	0,250	0,02—0,7	3,1	0,49
	12,01	0,693	0,258	0,03—0,8	2,8	0,47
	11,54	0,810	0,263	0,03—0,9	3,4	0,47
	11,51	0,739	0,265	0,02—0,9	2,5	0,46
	10,85	0,820	0,289	0,015—0,9	2,3	0,42
	8,90	0,784	0,286	0,02—0,8	1,8	0,42
Grafit spectral	0	0,805	0,274	0,02—0,8	2,5	0,45
Cărbune vitros	0	0,850	0,164	0,02—1,0	0,5	0,79

mult la supratensiunea anodică totală cu cît P_m crește, indicînd prin aceasta și cauza acestei contribuții: difuziunea „în" și „din" interiorul porilor anodului a produselor primare (ionii conținînd oxigenul) și, respectiv, a produselor finale de reacție (CO și CO_2).

Pentru un proces controlat de reacția chimică lentă pe electrod, panta Tafel se exprimă [16] printr-o relație de forma:

$$b = RT/F(n/\upsilon)p,$$

unde:

p este ordinul de reacție al treptei lente, iar

n/ν — numărul de electroni implicați în reacție (în cazul de față 2).

În consecință, *variația pantei Tafel*, așa cum rezultă din tabelul 1, implică o dependență directă a lui p de structura anodului și de gradul de reacție din porii mai mari de 7,5 μm din anod. În ceea ce privește *creșterea curentului de schimb* i_0 pe măsură ce P_m crește, aceasta confirmă creșterea suprafeței active în același sens. Valorile cu un ordin de mărime mai mic obținute pe cărbunele vitros punctează din nou reactivitatea scăzută a cărbunelui vitros (fig. 2). Din cele menționate rezultă clar că valoarea, tipul și contribuția diferitelor tipuri de supratensiune la supratensiunea anodică totală sînt hotărîte de parametrul P_m. Contribuția supratensiunii de difuziune și, implicit, supratensiunea anodică totală cresc cu P_m.

Corelația P_m *— efect anodic.* Urmărind densitatea de curent necesară pentru instalarea efectului anodic pe anozii din diferite tipuri de cărbune, s-a constatat că d_{cr} scade sistematic pe măsură ce P_m crește (fig. 6). Urmează, deci, că probabilitatea de instalare a efectului anodic crește cu atît mai mult cu cît conținutul de pori mari din masa anodului este mai mare. În acord cu datele din figura 6, efectul anodic se produce de trei ori mai ușor ($d_{cr} = 1{,}5$ A.cm^{-2}) pe anozii cu $P_m = 17\%$, decît pe cei cu $P_m = 10\%$ ($d_{cr} = 4{,}5$ A.cm^{-2}). Aceasta înseamnă că pentru aceeași densitate critică de

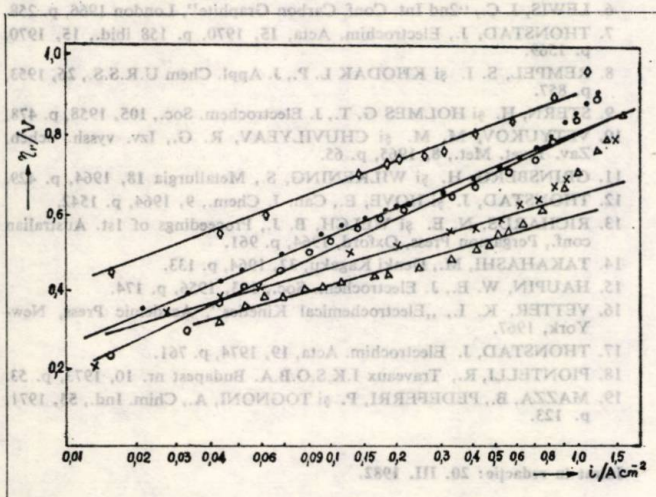


Fig. 5. Dreptele Tafel la 965°:
◇ — cărbune vitros; ● —grafit spectral; cărbune precopt: ○ — $P_m = 8{,}9\%$; × — $P_m = 12{,}82\%$; Δ — $P_m = 14{,}9\%$.

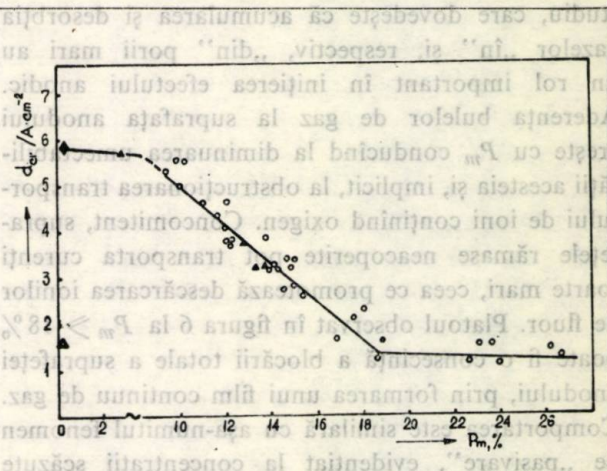


Fig. 6. Densitatea critică de curent în funcție de P_m pe diferite tipuri de cărbune:
Δ — cărbune vitros; ▲ — cărbune grafitizat; o — cărbune precopt. ✦ — grafit spectral compact.

curent, efectul anodic ar putea avea loc pe anozii cu $P_m = 17\%$ la o concentrație de Al_2O_3 în electrolit de trei ori mai mare decît cea necesară pentru anozi cu $P_m = 10\%$. Este o concluzie cu implicații importante în operarea cuvelor industriale de electroliză care, ca urmare a faptului că sînt echipate cu anozi de porozitate mare diferită, ar putea intra în efect anodic și la concentrații mai mari de Al_2O_3 decît limita inferioară uzual admisă ($\sim 1\%$).

O atenție specială trebuie acordată și celorlalte rezultate experimentale indicate în figura 6. Se observă astfel că:

— valorile d_{cr} nu depind de natura materialului anodic dacă valorile P_m sînt comparabile;

— există o limită superioară la $P_m \simeq 8\%$ și alta inferioară la $P_m \simeq 18\%$ de la care d_{cr} practic nu mai variază cînd P_m scade și, respectiv, crește;

— pe cărbunele vitros, deși material cu porozitate nulă, efectul anodic se instalează practic cu aceeași probabilitate ca și pe cărbunele foarte poros ($P_m \leqslant 18\%$).

Toate aceste constatări furnizează în opinia noastră informații care contribuie la explicarea mecanismului efectului anodic.

În literatura de specialitate s-au emis numeroase ipoteze asupra acestui mecanism, dar numai două dintre ele pot fi considerate acceptabile. Una dintre ipoteze [17] consideră că fenomenul este datorat în final blocării suprafeței anodice prin descărcarea ionilor de fluor, atunci cînd concentrația ionilor conținînd oxigenul de la suprafața anodului tinde spre zero. Cealaltă ipoteză consideră [18, 19] hotărîtor rolul jucat de efectele hidrodinamice, care generează un film gazos izolator ce acoperă suprafața anodului. Este punctul de vedere susținut și de interdependența $P_m - d_{cr}$ stabilită în acest studiu, care dovedește că acumularea și desorbția gazelor „în" și, respectiv, „din" porii mari au un rol important în inițierea efectului anodic. Aderența bulelor de gaz la suprafața anodului crește cu P_m conducînd la diminuarea umectabilității acesteia și, implicit, la obstrucționarea transportului de ioni conținînd oxigen. Concomitent, suprafețele rămase neacoperite pot transporta curenți foarte mari, ceea ce promotează descărcarea ionilor de fluor. Platoul observat în figura 6 la $P_m \geqslant 18\%$ poate fi o consecință a blocării totale a suprafeței anodului, prin formarea unui film continuu de gaz. Comportarea este similară cu așa-numitul fenomen de „pasivare", evidențiat la concentrații scăzute de Al_2O_3 în electrolit [19]. Probabil că același fenomen se produce și pe cărbunele vitros. De altfel, comportarea acestui anod chiar în condiții normale de electroliză (fig. 2 și 4) s-a explicat prin formarea unui film superficial de gaz. Platoul „superior" pe curba din figura 6 sugerează că pe măsură ce $P_m \to 0$ fenomenele de coalescență și de degajare rapidă a bulelor de gaz sînt mult favorizate și, implicit, efectul anodic se instalează greu pe acești anozi.

Concluzii

În concluzie, din datele prezentate rezultă clar că porozitatea datorită porilor mai mari de 7,5 μm din masa anodului este deosebit de importantă în determinarea contribuției diferitelor tipuri de supratensiune la supratensiunea anodică totală, în instalarea efectului anodic, precum și în determinarea consumului de cărbune în timpul electrolizei. În prezența anozilor caracterizați prin valori $P_m > 14\%$, în acord cu datele obținute în acest studiu, randamentul de curent și de energie este mai mic, iar consumul de cărbune mai mare. În consecință, cunoașterea acestui parametru, precum și utilizarea sa ca un criteriu pentru stabilirea calității anozilor precopți devine absolut necesară, cu atît mai mult cu cît pentru „porozitatea totală" utilizată în prezent în acest scop nu s-au regăsit regularitățile stabilite.

Bibliografie

1. GRJOTHEIM, K., KROHN, C., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY K., și THONSTAD, J. "Aluminium Electrolysis" Aluminium Verlag, Düsseldorf, 1977.
2. GRJOTHEIM, K., și WELCH, B. J., "Aluminium Smelter Technology" Aluminium Verlag, Düsseldorf 1980.
3. ZUCA, S., GALASIU, I. și ONIȘOR, M., Metalurgia, 30, 1980, p. 530.
4. ZUCA, S., HERDLICKA, C. și TERZI, M., Electrochim. Acta, 25, 1980, p. 211.
5. ZUCA, S., GALASIU, I. și TERZI, M., Proceedings of 4th Al-Symposium, Banska-Bystrica, 16—18 sept. 1980, p. 184.
6. LEWIS, J. C., "2nd Int. Conf. Carbon Graphite", London 1966, p. 258.
7. THONSTAD, J., Electrochim. Acta, 15, 1970, p. 158 ibid., 15, 1970, p. 1569.
8. REMPEL, S. I. și KHODAK L. P., J. Appl. Chem U.R.S.S., 26, 1953, p. 857.
9. STERN, H. și HOLMES G. T., J. Electrochem. Soc., 105, 1958, p. 478.
10. VETYUKOV, M. M. și CHUVILYEAV, R. G., Izv. vyssh. ucheb. Zav. Tsvet. Met., 8, 1965, p. 65.
11. GRINSBERG, H. și WILKENING, S., Metallurgia 18, 1964, p. 429.
12. THONSTAD, J. și HOVE, E., Can. J. Chem., 9, 1964, p. 1542.
13. RICHARDS, N. E. și WELCH, B. J., Proceedings of 1st. Australian conf., Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 961.
14. TAKAHASHI, M., Denki Kagaku, 32, 1964, p. 133.
15. HAUPIN, W. E., J. Electrochem. Soc., 103, 1956, p. 174.
16. VETTER, K. I., „Electrochemical Kinetics", Academic Press, New-York, 1967.
17. THONSTAD, J. Electrochim. Acta, 19, 1974, p. 761.
18. PIONTELLI, R., Traveaux I.K.S.O.B.A. Budapest nr. 10, 1973, p. 53.
19. MAZZA, B., PEDEFERRI, P. și TOGNONI, A., Chim. Ind., 53, 1971, p. 123.

Intrat în redacție: 20. III. 1982.

AUREL BÂLDEA
GAVRIL NIAC

Cinetica reducerii oxidului de azot cu carbon de diferite proveniențe

C.Z. 661.98 : 66.094.1

S-a urmărit cinetica de reducere a oxidului de azot cu grafit, cărbune activ și lignit de Rovinari, într-un reactor diferențial. În reprezentarea Arrhenius, pentru cărbune activ se găsesc două zone distincte, prima pînă la 450°C, atribuită controlului prin desorbția produselor de reacție cu o energie de activare de 6,28 kcal/mol și a doua peste această temperatură, atribuită controlului chimic cu o energie de activare de 16 kcal/mol. Pentru grafit se găsește o energie de activare de 33,8 kcal/mol. În cazul lignitului, se determină pentru reacția cu oxidul de azot o energie de 14,9 și, respectiv, pentru reacția cu oxigenul, de 13,9 kcal/mol. Devolatilizarea parțială a lignitului mărește viteza de reacție, fără a modifica energia de activare.

Kinetics of nitric oxide reduction with graphite, active charcoal and lignite from Rovinari in a differential reactor is reported. Two distinct zones were found in Arrhenius plot for active charcoal, the first up to 450° ascribed to the reaction product desorption with an activation energy of 6,28 kcal/mol, and the second over 450° ascribed to chemical control with an activation energy of 16 kcal/mol. With graphite 33.8 kcal/mol was found for the second zone. A single activation energy was found for both the lignite-nitric oxide and the lignite-oxygen reactions (14.9 and 13.9 kcal/mol, respectively). Partial devolatilization of lignite increased the reaction rate but did not affect the activation energy.

Изучалась кинетика восстановления окиси азота графитом, активированным углем и бурым углем, месторождения Ровинарь. Работы проводились в дифференциальном реакторе. Диаграмма Аррениуса показывает в случае активированного угля две отдельные зоны, первая до 450°C, указывающая на контроль через десорбцию продуктов реакции с энергией активации 6,28 ккал/моль и вторая выше этой температуры, указывающая на химический контроль с энергией активации 16 ккал/моль. В случае графита найдено 33,8 ккал/моль. Бурый уголь дает 14,9 ккал/моль. для реакции с окисью азота и 13,9 ккал/моль для реакции с кислородом. Частичная деволатилизация бурового угля ведет в повышению скорости реакции, но не влияет на энергию активации.

Îndepărtarea oxizilor de azot din diferite gaze industriale și combustii (fabricarea acidului azotic, arderea cărbunilor în centrale termice) este o problemă pe cît de necesară pe atît de dificilă. Printre alte reacții, cum ar fi cea cu amoniac, cea cu hidrogen sulfurat sau cu metan s-a început cercetarea descompunerii oxidului de azot și reacția cu cărbune.

Oxidul de azot reacționează relativ lent [1] cu suprafața carbonului, formînd oxizi de suprafață și azot la temperaturi moderate [2—4] asemănători cu cei formați cu oxigenul. Desorbția acestor complecși de suprafață se face numai sub formă de bioxid de carbon (la temperatură moderată) și oxid de carbon (la temperatură înaltă) [5, 6]. Se pare că natura complecșilor formați cu oxidul de azot diferă întrucîtva de cei formați cu oxigenul [7].

Scopul acestei lucrări este de a studia comparativ cinetica reacției cu oxidul de azot alături de grafit și a altor cărbuni, inclusiv naturali.

Partea experimentală

a. Materiale

1. *Cărbunele activ* pentru masca de gaze obținut din lemn de fag s-a demineralizat prin tratare cu acid clorhidric concentrat timp de 24 h la temperatura camerei și refluxare cu acid clorhidric timp de două ore. După spălare s-a uscat 3 h la 110 °C. Cantitatea de cenușă este de 2,05%. (Inițial are 7,6% cenușă și o suprafață BET de 1100—1300 m²/g, date de producător).

Chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca
Prof. dr. chim. GAVRIL NIAC, Institutul politehnic, Cluj-Napoca.

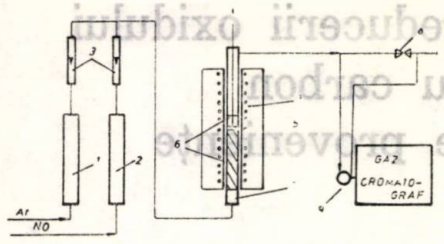


Fig. 1. Schiţa montajului experimental:
1 — cuptor cu pulbere de cupru; *2* — tub cu hidroxid de potasiu; *3* — debitmetre; *4* — tub de cuarţ; *5* — proba de cărbune; *6* — umplutură de cuarţ; *7* — cuptor; *8* — robinet de reglare cu ac; *9* — robinet de introducere a probelor în cromatograf.

2. *Lignitul de Rovinari* s-a uscat 3 h la 110 °C (pierdere de greutate 30,5%). Cantitatea de cenuşă este de 16,05% raportată la masa anhidră.

3. *Grafitul nuclear* (cenuşă sub 0,17%) s-a folosit fără alte tratamente. Pentru toate probele s-a ales fracţia 200—250 μm.

4. *Oxidul de azot* chimic pur (Matheson Gas Co) s-a trecut peste un tub cu granule de hidroxid de potasiu pentru îndepărtarea urmelor de bioxid de azot. Argonul tehnic s-a trecut peste pulbere de cupru pe kieelgur la 200 °C pentru îndepărtarea urmelor de oxigen. Oxigenul şi azotul s-au folosit fără a se mai purifica.

b. Tehnica de lucru

Pentru urmărirea cineticii s-a folosit dispozitivul experimental schiţat în figura 1. Proba de carbon (0,15—0,4 g) a fost plasată într-un tub de cuarţ de 400 mm lungime şi diametrul interior de 18 mm deasupra unui pat de circa 14 cm înălţime din cuarţ măcinat (250—315 μm). Peste stratul de probă (1—3 mm înălţime) s-a pus un strat de aproximativ 2 cm din aceeaşi umplutură de cuarţ. Încălzirea s-a făcut cu un cuptor electric. Debitele de gaze s-au măsurat cu ajutorul unor debitmetre de laborator şi s-au verificat prin analiză cromatografică. Proba s-a încălzit în curent de argon pînă la atingerea temperaturii de lucru.

Analiza gazelor s-a făcut cromatografic folosind o coloană cu sită moleculară 5A de 2 m şi o coloană de 2 m cu Poropack Q la un debit de hidrogen ca eluent de 20 cm^3/min. Pentru oxidul de azot s-au făcut iniţial minimum 10 introduceri de gaz pur pentru a se obţine o reproductibilitate bună pe coloana cu sită moleculară.

Pentru calculul conversiei oxidului de azot s-a folosit concentraţia azotului apărut în urma reacţiei:

$$2\,NO + C \rightarrow CO_2 + N_2 \qquad (1)$$

făcînd corecţia pentru bioxidul de carbon apărut în aceeaşi cantitate. Descompunerea termică pe umplutură şi pe materialele solide rezultate prin combustie s-a testat la 600°C şi la debite de 1,84 şi 0,92 l/h. Se decelează circa 0,095% azot la 1,84 l/h şi 0,20% la debitul pe jumătate. În condiţiile majorităţii experienţelor, descompunerea termică a oxidului de azot nu falsifică rezultatele obţinute. Nu s-a observat prezenţa oxidului de carbon.

Viteza de reacţie s-a calculat folosind relaţia:

$$r = \frac{F(c_0 - c)}{m_t} \qquad (2)$$

unde:

r este viteza de reacţie;

F — debitul de alimentare a reactorului cu gaz, moli/min;

c_0 şi c — concentraţiile la intrare, respectiv la ieşirea din reactor, în fracţiuni molare (oxid de azot, bioxid de carbon);

m_t — cantitatea de carbon din probă în momentul măsurătorii, calculată prin scăderea cantităţii de carbon gazificat, prin integrare grafică:

$$m_t = m_0 - 12\,F\int_0^t c\,(t)\,dt \qquad (3)$$

în care m_0 este cantitatea de probă luată în lucru, iar $\int c\,(t)\,dt$ este cantitatea de bioxid de carbon ce părăseşte reactorul de la începutul experienţei. Pentru grafit şi cărbune activ demineralizat nu s-a ţinut seamă de cantitatea de cenuşă, aceasta fiind neglijabilă. Pentru lignit s-a socotit cantitatea de material cărbunos total [8] prin:

$$m_t = m_0\,\frac{100 - A_{anh}\,1{,}05}{100} - 12\,F\int_0^t c\,(t)\,dt \qquad (4)$$

unde A_{anh} este cantitatea de cenuşă.

Folosind debitele de 1,84 şi 0,92 l/h se obţin viteze de reacţie satisfăcător aceleaşi. S-a preferat debitul mai mare pentru a avea conversii relativ mici, care să permită aplicarea relaţiilor reactorului diferenţial.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale s-au reprezentat astfel: variaţia concentraţiei azotului la ieşirea din reactor pentru reacţia dintre oxid de azot cu cărbune activ şi lignit este prezentată în figura 2, iar variaţia vitezei de reacţie calculată din acestea în funcţie de gradul de conversie al carbonului, în figura 3.

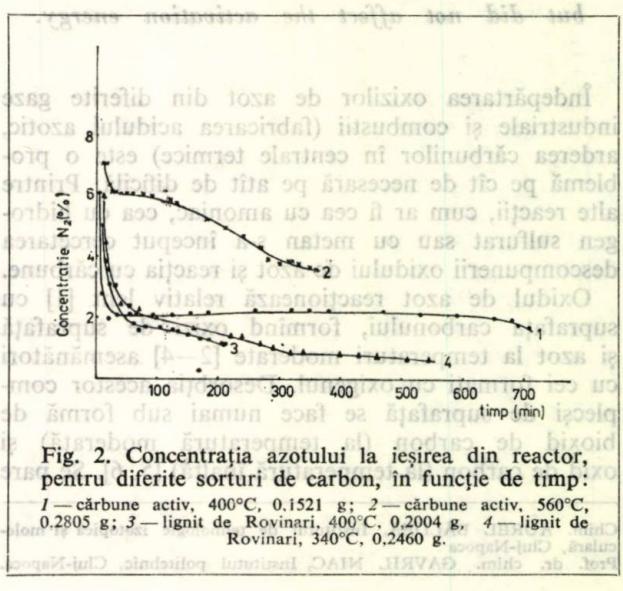


Fig. 2. Concentraţia azotului la ieşirea din reactor, pentru diferite sorturi de carbon, în funcţie de timp:
1 — cărbune activ, 400°C, 0,1521 g; *2* — cărbune activ, 560°C, 0,2805 g; *3* — lignit de Rovinari, 400°C, 0,2004 g, *4* — lignit de Rovinari, 340°C, 0,2460 g.

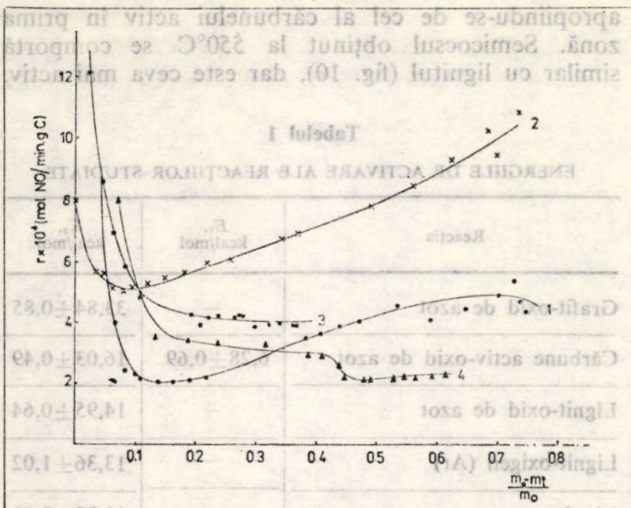


Fig. 3. Viteza de reacţie în funcţie de conversia carbonului. Semnificaţia curbelor este cea din figura 2.

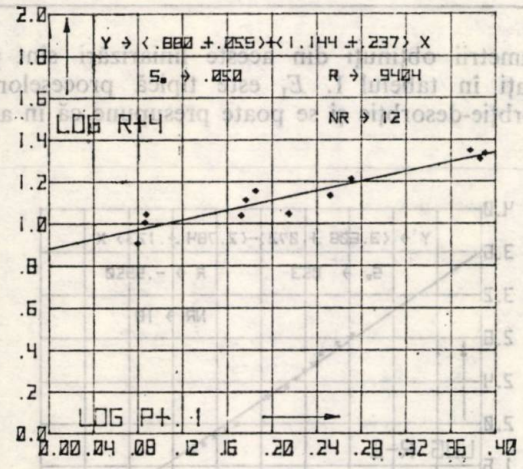


Fig. 4. Reprezentarea logaritmului vitezei în funcţie de logaritmul presiunii parţiale a oxidului de azot pentru reacţia lignit-oxid de azot.

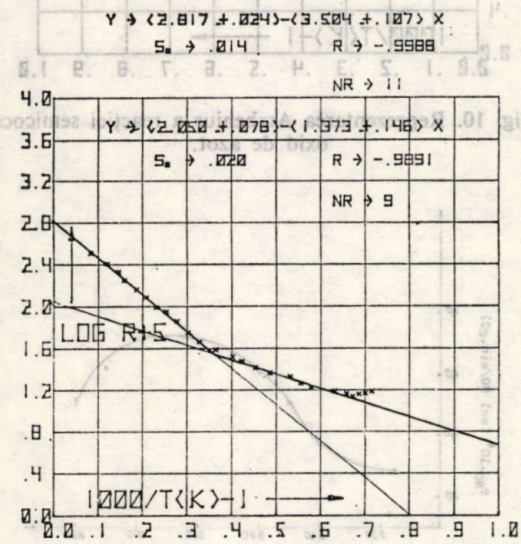


Fig. 5. Reprezentarea Arrhenius pentru reacţia cărbune activ-oxid de azot. Parametrii dreptei pentru temperatură ridicată sînt trecuţi deasupra figurii, iar pentru dreapta la temperatură joasă, în cadrul figurii.

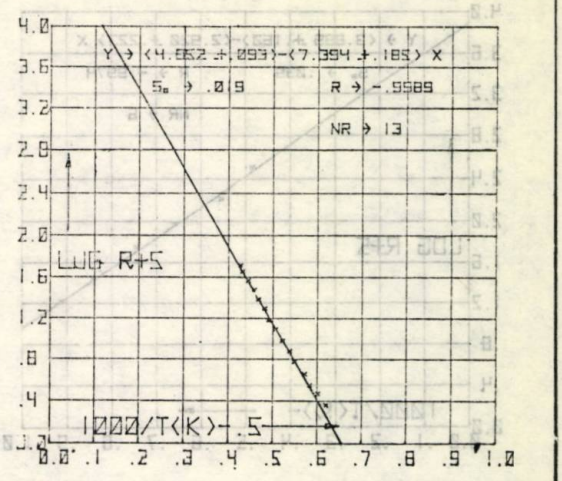


Fig. 6. Reprezentarea Arrhenius a reacţiei grafit-oxid de azot.

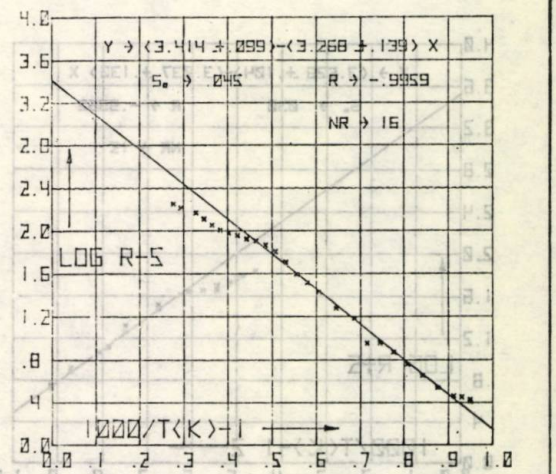


Fig. 7. Reprezentarea Arrhenius a reacţiei lignit-oxid de azot.

Aceste curbe arată că, cu excepţia perioadei iniţiale (pînă la 15% grad de gazificare pentru lignit şi 5% pentru cărbune activ), reactivitatea probei se păstrează practic neschimbată o bună perioadă de timp, permiţînd compararea cărbunilor în diferite condiţii de temperatură, debit şi concentraţie. Pentru lignit se observă un salt la o conversie de circa 45%, care se poate pune pe seama devolatilizării probei, cînd se formează un semicocs cu o reactivitate diferită. Încălzirea unei probe de lignit la 550°C, timp de 2 h, în curent de argon, dă o cantitate de volatile de 44,6% faţă de masa anhidră (V^{anh} = 44,6%).

Vitezele de reacţie din zona staţionară au servit la determinarea ordinului de reacţie în raport cu gazul reactant, prin variaţia concentraţiei acestuia, şi la determinarea energiei de activare prin liniarizare după formula lui Arrhenius, lucrînd cu viteza, în loc de constantă de viteză, acest lucru fiind permis întrucît ceilalţi factori din expresia vitezei s-au menţinut constanţi. În figura 4 se reprezintă log r în funcţie de log p pentru reacţia oxid de azot-lignit. Se vede că ordinul de reacţie este 1, în raport cu oxidul de

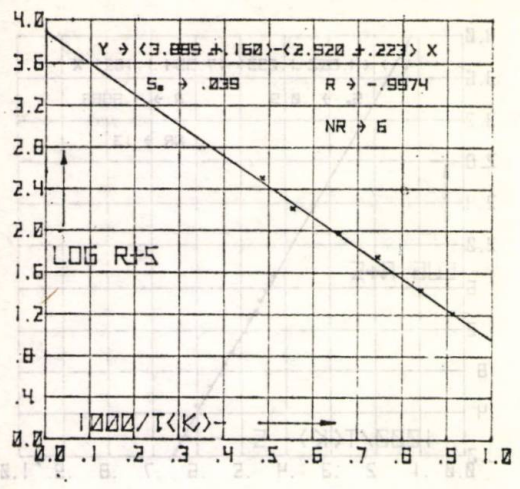


Fig. 8. Reprezentarea Arrhenius a reacţiei lignit-oxigen (Ar).

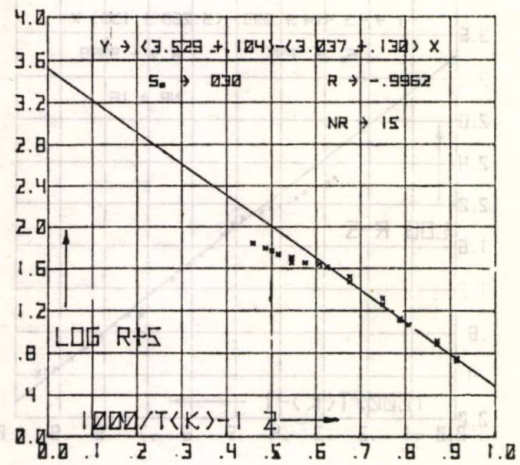


Fig. 9. Reprezentarea Arrhenius a reacţiei lignit-aer.

azot. În cazul oxigenului folosit ca reactant, se calculează un ordin de reacţie 0,54, în raport cu acesta. Este posibil ca pe lîngă reacţia gaz-solid să aibă loc şi o reacţie gaz-gaz între volatile şi gazul reactant.

În figurile 5—9 sînt prezentate liniarizările Arrhenius pentru cele trei sorturi de cărbune cu oxid de azot şi pentru lignitul cu oxigen şi aer, calculate prin metoda celor mai mici pătrate. În figuri s-au inclus parametrii dreptelor şi erorile calculate în distribuţie Student. Se observă că pentru cărbune activ există două zone distincte: prima, pînă la circa 450°C, iar a doua, peste această temperatură. Pentru cărbune activ prima zonă este foarte clară, în timp ce pentru grafit ea este mai greu de determinat din cauza modificărilor foarte mici ale concentraţiilor. La lignit se decelează reacţia cu oxidul de azot chiar la 200°C, dar nu se observă această primă zonă. Primele puncte nu s-au inclus în calcularea coeficienţilor de temperatură pentru raţiunile comentate la figura 3. De asemenea, nu s-au introdus în calcul punctele aflate pe curbură. Pentru lignit, la temperaturi mai ridicate, odată cu consumarea centrilor reactivi coeficientul dreptei se schimbă, apropiindu-se de cel al cărbunelui activ în prima zonă. Semicocsul obţinut la 550°C se comportă similar cu lignitul (fig. 10), dar este ceva mai activ.

Tabelul 1

ENERGIILE DE ACTIVARE ALE REACŢIILOR STUDIATE

Reacţia	E_1, kcal/mol	E_2, kcal/mol
Grafit-oxid de azot	—	33,84±0,85
Cărbune activ-oxid de azot	6,28±0,69	16,03±0,49
Lignit-oxid de azot	—	14,95±0,64
Lignit-oxigen (Ar)	—	13,36±1,02
Lignit-aer	—	13,90±0,60
Semicocs-oxid de azot	—	12,74±0,56

Parametrii obţinuţi din aceste liniarizări sînt prezentaţi în tabelul 1. E_1 este tipică proceselor de adsorbţie-desorbţie şi se poate presupune că în acest

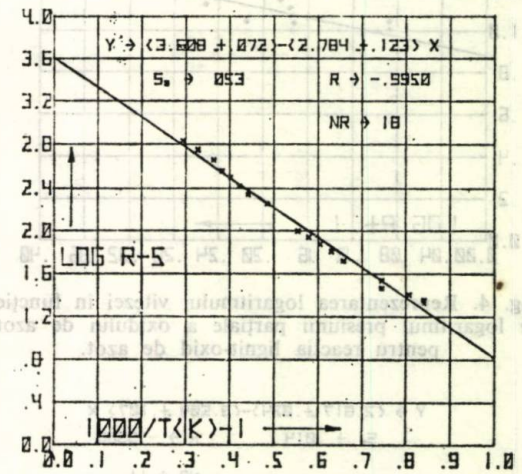


Fig. 10. Reprezentarea Arrhenius a reacţiei semicocs-oxid de azot.

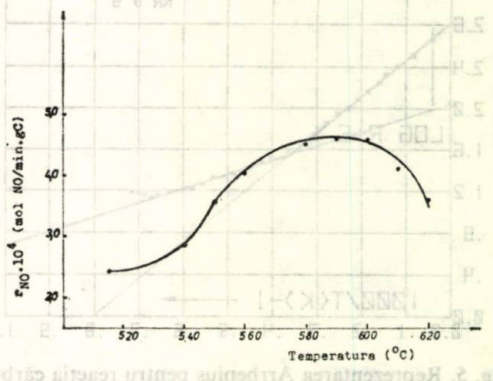


Fig. 11. Variaţia vitezei de reacţie cu temperatura pentru reacţia oxid de azot-lignit (36% oxid de azot în argon).

domeniu de temperatură desorbția produselor este cea care controlează cinetica pentru cărbune activ și grafit. Se pare că în acest domeniu se situează datele lui Watts [2], care, lucrînd în sistem închis, găsește ordinul unu la debutul reacției și o energie de activare de 13,1 kcal/mol, iar după ce suprafața se saturează, ordinul zero și o energie de activare de 8,2 kcal/mol. Desorbția produselor s-ar putea realiza și prin reacția dintre oxidul de azot din faza de gaz cu complecșii de suprafață. Pentru zona a doua, rezultatele obținute sînt comparabile cu cele ale lui Smith și colaboratorii [4], care găsesc o energie de activare de 15 kcal/mol pentru cărbune activ. Într-o lucrare anterioară [9], pentru reacția grafit spectral-oxid de azot s-a găsit o energie de activare de 34 kcal/mol.

Pentru lignit nu s-a putut ridica mai mult temperatura, din cauza reactivității foarte mari, care duce la conversii ce nu mai respectă aproximația reactorului diferențial.

Lucrînd cu un amestec oxid de azot-argon (36% oxid de azot), s-a măsurat reactivitatea pînă la 620°C. În figura 11 se prezintă variația vitezei de reacție cu temperatura. Pînă la 550°C, viteza de reacție crește normal respectînd legea Arrhenius, iar peste această temperatură atinge un maxim la 580—600°C, după care scade datorită modificărilor structurale ale cărbunelui, prin consumarea grupărilor active și prin tratament termic.

Un semicocs obținut la 550°C reacționează similar cu lignitul ($E_a = 12{,}74$ kcal/mol), dar vitezele sînt de circa două ori mai mari. Aceasta se poate datora deschiderii porilor prin devolatilizare și formarea unei suprafețe mai mari.

Pentru lignit s-a considerat întreaga masă de material cărbunos ca fiind formată din carbon. Măsurînd evoluția azotului și folosind relațiile (4) și (2) se obțin conversii ale cărbunelui ceva mai mari decît cele reale, datorită contribuției hidrogenului conținut în cărbune sau volatilelor, sub formă de hidrocarburi, care conduc prin reacția cu oxidul de azot la formare de azot [11]. În cazul reacției lignitului cu oxigenul s-a măsurat concentrația bioxidului de carbon, contribuția hidrogenului scăpînd analizei. Astfel, conversia calculată este mai mică decît cea reală. Vitezele de reacție calculate vor fi mai mici decît cele reale în cazul oxidului de azot și mai mari în cazul oxigenului. Aceste aspecte ale cineticii oxidării lignitului cu oxid de azot și oxigen necesită cercetări suplimentare.

Concluzii

Cărbunele activ reacționează cu oxidul de azot la 600°C de circa 56 de ori, iar lignitul de 64 ori mai rapid decît grafitul. Devolatilizarea parțială a lignitului mărește viteza de reacție fără a afecta energia de activare.

Reacția lignitului cu oxigenul este de circa 28 ori mai rapidă decît reacția cu oxidul de azot la 400°C.

Bibliografie

1. SHELEF, M. și KUMMER J. T., Chem. Eng.Progr. Symposium Series, **64**, nr. 115, 1971, p 74.
2. WATTS, H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1958, p. 93.
3. SMITH, R. N., LESNINI, L. și MOOI, J., J. Phys. Chem., **60**, 1956, p 1063.
4. SMITH, R. N., HART, J. S. și LESNINI, L., J. Phys. Chem., **63**, 1959, p 544.
5. BARTON, S.S., HARRISON, B H. și DOLLIMORE, J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **69**, 1973, p 1039.
6. MARSH, H. și FOORD, A. D., Carbon, **11**, 1973, p 421.
7. KUNII, D., WU, K, T. și FURUSOWA, T., Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p 170.
8. NIAC, G., ENACHE, C., KRAUS, H. și KRAUS, S., Mine, Petrol și Gaze, **28**, 1977, p 303.
9. BÂLDEA, A., AXENTE, D., ABRUDEAN, M., PALIBRODA, N. și VANCEA, I. Rev. Roum. Chim., **24**, 1979, p 163.
10. RODRIGUEZ-REINOSO, F., THROWER, P. A. și WALKER, P.L.Jr., Carbon, **12**, 1974, p 63.
11. SHELEF, M. și GANDHI, H.S., Ind. Engn. Prod. Res. Develop., **13**, 1974, p 80.

Intrat în redacție: 4. III. 1981

recenzii

S. STERNBERG, O. LANDAUER, C. MATEESCU, D. GEANĂ și T. VIȘAN: Chimie fizică. Ed. didactică și pedagogică, București, 1981, 500 pag.

Odată cu dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice și metalurgice din țara noastră, odată cu creșterea numărului de cadre specializate și de înaltă calificare din aceste domenii de activitate tehnologică, a devenit necesară elaborarea unor cărți care să răspundă problemelor legate de pregătirea continuă a acestor cadre. Apărută destul de recent ca știință interdisciplinară, chimia fizică a reușit să se impună prin obiectul său.

În carte, autorii reușesc ca într-un număr destul de redus de pagini să prezinte în mod sintetic un număr mare de probleme. Sînt tratate în mod sistematic probleme importante din chimia fizică, cum ar fi termodinamica statistică, termodinamica proceselor ireversibile și altele. Merită evidențiate în mod special părțile care au aplicații directe în tehnologia și ingineria chimică, cum ar fi: termochimia și alte aplicații ale calorimetriei, echilibrul chimic, soluții și metode de calcul al activității termodinamice, gazul real, diagrame de echilibru în sisteme multicomponente, proprietăți de transport și fenomene de interfață.

Cartea este echilibrat împărțită în opt părți și, cu toate că este scrisă de mai mulți autori, textul prezintă o remarcabilă omogenitate. Cele opt părți cuprind: funcțiile termodinamice, soluții, echilibrul de faze în sisteme eterogene, echilibrul chimic, termodinamica statistică, proprietățile cinetico-moleculare ale materiei, fenomene de suprafață, procese ireversibile, cinetica chimică. După cum arată și autorii, chimia fizică studiază cantitativ fenomenele chimice pe baza legilor generale ale fizicii și exprimă concluziile respective într-un limbaj matematic. De asemenea, chimia fizică interpretează cantitativ proprietățile fizice ale materialelor prin prisma compoziției și structurii lor chimice.

Cartea se adresează studenților, chimiștilor, inginerilor chimiști, cercetătorilor, proiectanților și specialiștilor de înaltă calificare din producție. Materialul prezentat este util și necesar la proiectarea și dimensionarea corectă, la automatizarea și cibernetizarea agregatelor chimice moderne, pentru a utiliza în mod optim materiile prime și energia.

D. I. MARCHIDAN

LAURENŢIU FILIPESCU
FLORIN DANEŞ
MIRCEA SZANTO
MIHAIL MUNTEANU

Regimul tehnologic modificat şi o nouă bază de proiectare a coloanei de carbonatare din industria sodei

C.Z. 661.321.3

Un test efectuat în scopul îmbunătăţirii distribuţiei granulometrice a bicarbonatului de sodiu a constat în dizolvarea particulelor fine pe un taler situat în zona de nucleaţie a coloanei de carbonatare. Rezultatele experimentului la scară industrială au arătat scăderi semnificative ale rezistenţei specifice şi ale umidităţii reziduale a precipitatului. Pentru controlul vitezei de nucleaţie în partea finală a procesului de carbonatare, a fost sugerat un nou regim de temperatură de-a lungul părţii răcite a coloanei luîndu-se în consideraţie datele asupra lărgimii zonei de metastabilitate şi asupra cineticii procesului de nucleaţie.

An attempt to improve crystal size distribution in sodium hydrogen carbonate was carried out by fines dissolving on a plate inside the nucleation zone of the carbonation column. The results of the industrial scale experiment show significant drops in the specific resistance of the precipitate and in the cake residual moisture. In order to control the nucleation rate in the final stage of the carbonation process a new termperature pattern along the cooling part of the column was suggested taking into consideration the width of the metastable zone and the nucleation process kinetic data.

С целью улучшить гранулометрический состав бикарбоната натрия проводилось растворение мелких частиц на тарелке, расположенной в зоне нуклеации колонны карбонатации. Результаты эксперимента в промышленном масштабе показали значительное понижение удельного сопротивления и остаточной влажности осадка. Для контроля скорости нуклеации в конечной части процесса карбонатации предложен новый температурный режим вдоль охлажденной части колонны, учитывая данные о ширине зоны метастабильности и о кинетике процесса нуклеации.

În procesul de fabricare a sodei amonicale, performanţele coloanei de carbonatare afectează puternic randamentele şi consumurile energetice în toate fazele procesului tehnologic. Cea mai importantă problemă legată de exploatarea coloanelor de carbonatare constă în controlul efectiv al distribuţiei granulometrice a bicarbonatului de sodiu. Forma şi puritatea cristalelor, rezistenţa specifică la filtrare (respectiv consumul energetic la filtrare), conţinutul de umiditate a precipitatului după filtrare (respectiv consumul energetic în faza de calcinare şi puritatea produsului finit), încrustarea şi stabilitatea în funcţionare a coloanei de carbonatare sînt caracteristici ale procesului, dependente implicit de distribuţia granulometrică a bicarbonatului de sodiu.

În general, există două modalităţi de îmbunătăţire a distribuţiei granulometrice: reducerea vitezei de nucleaţie în zona de formare a precipitatului de bicarbonat de sodiu şi ridicarea nivelului suprasaturaţiei în zona de creştere a cristalelor pînă la limita de activare a nucleaţiei secundare [1]. Ambele modalităţi implică modificarea parametrilor de funcţionare şi a fluxului fluidelor în coloana de carbonatare.

1. Controlul vitezei de nucleaţie a bicarbonatului de sodiu

Felbinger şi Neels [2] au arătat că viteza de nucleaţie a bicarbonatului de sodiu depinde de temperatură şi de suprasaturaţia critică la mijlocul coloanei de carbonatare. Controlul temperaturii în zona de nucleaţie s-a dovedit a fi o măsură insuficientă pentru modificarea cineticii nucleaţiei la nivelul procesului industrial [3], în special, datorită fluctuaţiei poziţiei zonei de nucleaţie pe înălţimea coloanei. Rezultate constant superioare în ceea ce priveşte calitatea bicarbonatului de sodiu au fost obţinute în condiţiile exploatării coloanei de carbonatare ca un cristalizor cu dizolvarea internă a particulelor fine, cu sau fără controlul temperaturii în zona de nucleaţie [4].

Dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, Institutul politehnic-Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. ing. FLORIN DANEŞ, Institutul politehnic-Bucureşti. Facultatea de utilaj şi ingineria proceselor chimice.
Ing. MIRCEA SZANTO, Întreprinderea „Conect"-Bucureşti.
Ing. MIHAIL MUNTEANU, Ministerul Industriei Chimice

Creşterea sau descreşterea dimensiunii medii a cristalelor nu constituie o indicaţie suficientă pentru a evidenţia avantajele unui anume regim de funcţionare a coloanei. Informaţiile directe sau indirecte asupra umidităţii reziduale a precipitatului după filtrare sau asupra productivităţii filtrelor sînt mult mai edificatoare.

În mod uzual, pentru calculul rezistenţei specifice a straturilor granulare se utilizează relaţia Carman—Kozeny:

$$\alpha = \frac{5(1-\varepsilon)^2 S^2}{\varepsilon^3} \qquad (1)$$

unde:

α este rezistenţa specifică a stratului granular, m^{-2};
ε — porozitatea stratului;
S — suprafaţa specifică a granulelor, m^{-1};
α — rezistenţa specifică a stratului granular, m^{-2}, definită ca [5]:

$$\alpha = \frac{1}{\eta v}\frac{dP}{dh} \qquad (2)$$

unde:

η este viscozitatea soluţiei;
v — viteza (fictivă) de curgere;
dP/dh — gradientul longitudinal al presiunii.

Experimental, s-a dovedit că, pentru un anume tip de distribuţie granulometrică, porozitatea variază în limite nesemnificative, astfel încît rezistenţa specifică depinde numai de suprafaţa specifică a materialului granular.

Rezistenţa specifică a precipitatelor, avînd distribuţii granulometrice diferite ca tip, este afectată atît de porozitatea materialului, cît şi de suprafaţa specifică [6].

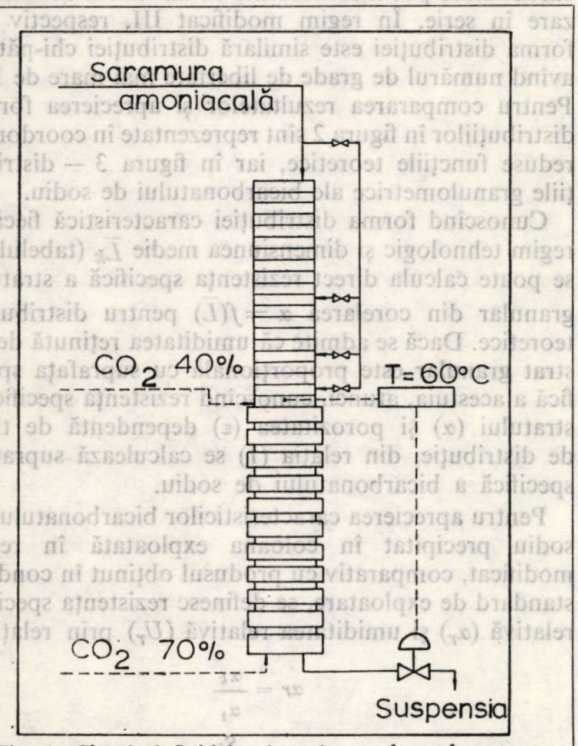


Fig. 1. Circuitul fluidelor în coloana de carbonatare.

Analiza unui set larg de date experimentale a arătat că fiecărei clase de cristalizoare îi corespunde un anumit tip de distribuţie granulometrică a produsului cristalizat. Astfel, pentru cristalizoarele cu clasificarea produsului cristalizat se obţin distribuţii de tip lognormale, iar pentru cristalizoarele cu clasificarea produsului cristalizat şi cu circulaţie forţată a soluţiei, precum şi pentru cele cu recircularea suspensiei, se obţin distribuţii de tipul chi-pătrat. Comparativ cu distribuţia gama justificată teoretic pentru cristalizoarele cu agitare perfectă [1], aproximarea caracteristicilor distribuţiei granulometrice în cazul celorlalte tipuri de cristalizare este pur empirică.

Schema circuitului fluidelor în coloana de carbonatare este prezentată în figura 1. Experimental au fost testate patru regimuri de funcţionare:

— regimul I — condiţiile-standard de exploatare a coloanei de carbonatare;

— regimul II — debitul de saramură amonizată precarbonată a fost divizat în două: prima parte, ~87,5% din debitul total, a fost alimentată la vîrful coloanei, iar restul, pe talerul 19, la mijlocul coloanei de carbonatare (la baza zonei de formare a precipitatului);

— regimul III — condiţiile-standard de exploatare a coloanei de carbonatare cu controlul temperaturii suspensiei pe talerul 20 al coloanei. Un regulator automat de debit a permis evacuarea suspensiei din coloană cu un debit variabil, în funcţie de temperatura la baza zonei de nucleaţie. Temperatura optimă a suspensiei pe talerul 20 a fost 60°C [2];

— regimul IV — aproximativ 12,5% din debitul total de saramură amonizate precarbonatate a fost alimentat pe talerul 11; temperatura suspensiei pe talerul 20 a fost menţinută automat la valoarea 60°C.

Alte regimuri de exploatare a coloanei de carbonatare prezintă mai puţină importanţă pentru concluziile testului efectuat.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Deoarece distribuţia dimensiunii L a cristalelor nu depinde numai de regimul ales $K(k \in [1, k], k = 4)$, ci şi de o serie de parametri nereglaţi (compoziţia gazului, compoziţia şi temperatura saramurii la intrare etc.), care au variat de la o determinare la alta, s-au efectuat pentru fiecare regim J_k determinări

Tabelul 1

CARACTERISTICILE GLOBALE ALE DISTRIBUŢIEI DIMENSIUNII CRISTALELOR ÎN CELE PATRU REGIMURI DE EXPLOATARE A COLOANEI

Regimul k	Dimensiunea medie a cristalelor L_k,[μ,]	Abaterea-standard a dimensiunii σ_k
1	70,1 ± 1,7	0,132 ± 0,015
2	74,4 ± 1,8	0,134 ± 0,011
3	78,5 ± 0,4	0,120 ± 0,015
4	87,8 ± 1,9	0,109 ± 0,014

paralele ($J_1=11$; $J_2=20$; $J_3=7$; $J_4=12$). Dimensiunea medie pe determinare, L_{jk}, este media armonică a valorilor L ponderate după masă:

$$L_{jk} = 1 \Big/ \int_{f=0}^{f=1} L^{-1}\, df_{jk} \qquad (3)$$

ceea ce permite corelarea imediată a mediei L_{jk} cu suprafața specifică a cristalelor în determinarea j din regimul k:

$$S_{jk} = 6 \cdot f/L_{jk} \qquad (4)$$

unde factorul geometric este identic pentru toate determinările.

Abaterea-standard medie pe determinare este definită pentru logaritmul mărimii L:

$$\sigma_{jk} = \int_{f=0}^{f=1} (\lg L - \lg L_{jk})^2\, df_{jk} \qquad (5)$$

Pentru caracterizarea globală a regimurilor, L_{jk} și σ_{jk} s-au mediat aritmetic (abaterile de la medie pe regim sînt relativ mici).

$$\bar{L}_k = \sum_{j=1}^{j=J_k} L_{jk}/J_k \text{ și } \bar{\sigma}_k = \sum_{j=1}^{j=J_k} \sigma_{jk}/J_k \qquad (6)$$

Intervalele de încredere din tabelul 1 se referă la efectele posibile ale variațiilor parametrilor nereglabili, eliminînd diferențele dintre determinările aceleiași serii:

$$L_k = \bar{L}_k \pm f\,\delta\, L_k \qquad (7)$$

$$\sigma_k = \bar{\sigma}_k \pm f\,\delta\, \sigma_k \qquad (8)$$

unde, presupunînd o distribuție normală a efectelor parametrilor incontrolabili, s-a adoptat $f' = 1{,}96$ corespunzînd pentru un interval de încredere de 95%.

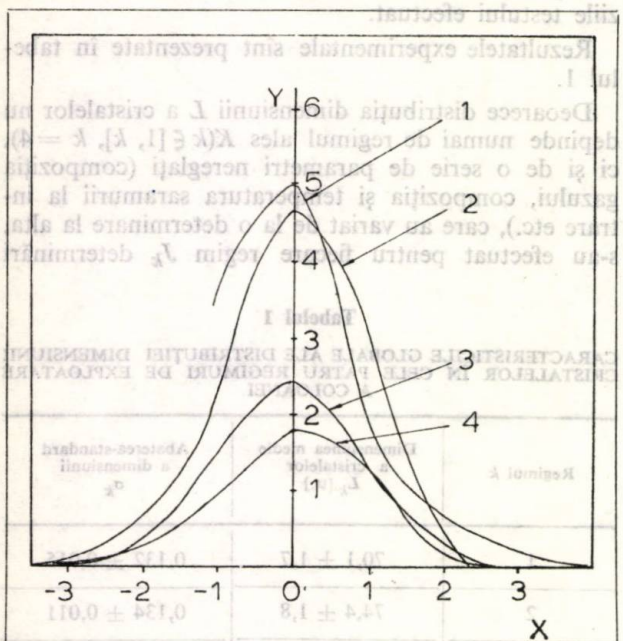


Fig. 2. Funcțiile de distribuție teoretice în coordonate reduse:
1 — chi-pătrat, $\nu = 1$; *2* — chi-pătrat, $\nu = 128$; *3* — lognormala; *4* — normala.

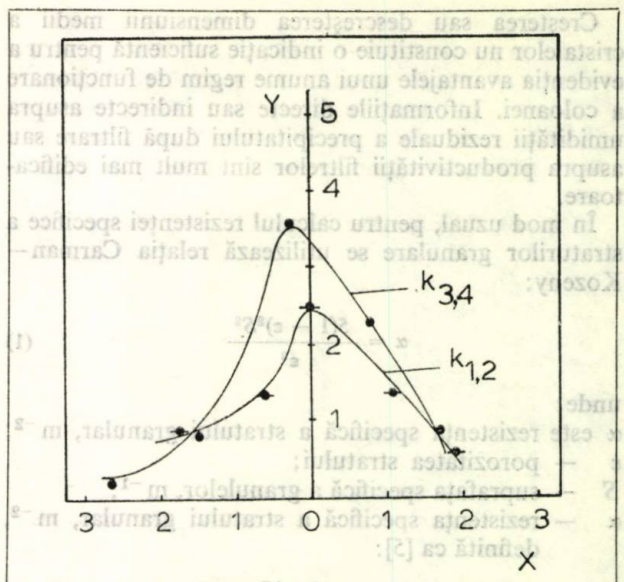


Fig. 3. Distribuțiile granulometrice ale bicarbonatului de sodiu.

Aici:

$$\delta L_k = \left[\sum_{j=1}^{j=J_k} (L_{jk} - L_k)^2/(J_k - 1) \right]^{1/2} \qquad (9)$$

$$\delta \bar{\sigma}_k = \left[\sum_{j=1}^{j=J_k} (\sigma_{jk} - \bar{\sigma}_k)^2/(J_k - 1) \right]^{1/2} \qquad (10)$$

Distribuția granulometrică a cristalelor de bicarbonat de sodiu obținute în coloana de carbonatare exploatată în regimul I și, respectiv, regimul II este similară distribuțiilor lognormale. Această formă a distribuției este justificată parțial de faptul că în regim normal de funcționare talerele coloanei de carbonatare pot fi considerate ca un sistem de cristalizare în serie. În regim modificat III, respectiv IV, forma distribuției este similară distribuției chi-pătrat, avînd numărul de grade de libertate mai mare de 128. Pentru compararea rezultatelor și aprecierea formei distribuțiilor în figura 2 sînt reprezentate în coordonate reduse funcțiile teoretice, iar în figura 3 — distribuțiile granulometrice ale bicarbonatului de sodiu.

Cunoscînd forma distribuției caracteristică fiecărui regim tehnologic și dimensiunea medie $\bar{L}_k$ (tabelul 1), se poate calcula direct rezistența specifică a stratului granular din corelarea $\alpha = f(\bar{L})$ pentru distribuțiile teoretice. Dacă se admite că umiditatea reținută de un strat granular este proporțională cu suprafața specifică a acestuia, atunci, cunoscînd rezistența specifică a stratului (α) și porozitatea (ε) dependentă de tipul de distribuție, din relația (1) se calculează suprafața specifică a bicarbonatului de sodiu.

Pentru aprecierea caracteristicilor bicarbonatului de sodiu precipitat în coloana exploatată în regim modificat, comparativ cu produsul obținut în condiții-standard de exploatare, se definesc rezistența specifică relativă (α_r) și umiditatea relativă (U_r) prin relațiile:

$$\alpha r = \frac{\alpha_k}{\alpha_1} \qquad (11)$$

$$U_r = \frac{S_k}{S_1} \qquad (12)$$

Rezultatele testului experimental, prezentate în figurile 4 şi 5, pun în evidenţă descreşteri ale rezistenţei specifice cu 35—45% şi ale umidităţii cu 10—20% la trecerea de la regimul-standard la regimurile 3 şi 4.

2. Controlul vitezei de creştere a cristalelor

Reducerea vitezei de nucleaţie la mijlocul coloanei de carbonatare şi, respectiv dizolvarea particulelor fine înaintea zonei răcite a coloanei constituie o condiţie necesară, dar nu suficientă pentru obţinerea unui produs cristalizat uşor filtrabil. În partea finală a procesului de carbonatare suprasaturaţia trebuie menţinută sub limita amorsării nucleaţiei secundare, astfel încît creşterea cristalelor să fie prevalentă în raport cu formarea noilor cristale. Pentru a evita nucleaţia secundară, cristalizoarele industriale sînt exploatate în condiţii care permit menţinerea nivelului suprasaturaţiei în interiorul zonei de metastabilitate a procesului de cristalizare.

Forma zonei de metastabilitate între 30 şi 50°C, prezentată în figurile 6, 7 şi 8, evidenţiază caracterul puternic metastabil a procesului la grade medii de carbonatare, îngustarea zonei de metastabilitate la ridicarea temperaturii şi reducerea stabilităţii la grade mari de carbonatare [7].

Controlul suprasaturaţiei în zona de creştere a cristalelor de bicarbonat de sodiu se realizează prin corelarea corectă a vitezei de răcire a suspensiei cu viteza de absorbţie a bioxidului de carbon. Simpla cunoaştere a limitelor zonei de metastabilitate este insuficientă pentru determinarea regimului optim de temperatură la baza coloanei de carbonatare, întrucît viteza de nucleaţie ca funcţie de suprasaturaţie poate prezenta sensibilităţi diferite la modificarea gradului de carbonatare.

Încercările de corelare a datelor experimentale asupra nucleaţiei bicarbonatului de sodiu cu o relaţie de tipul:

$$J = k_J c^p \qquad (13)$$

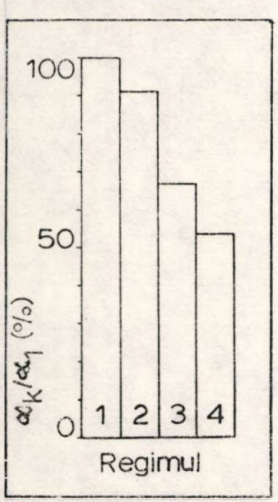


Fig. 4. Rezistenţa specifică relativă a bicarbonatului de sodiu.

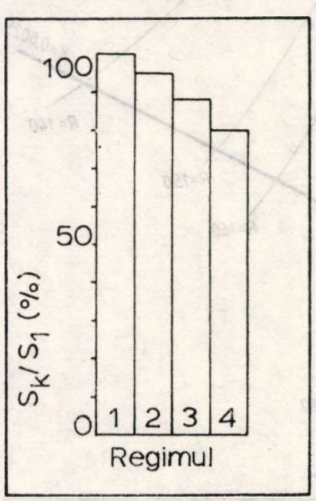


Fig. 5. Umiditatea relativă a bicarbonatului de sodiu.

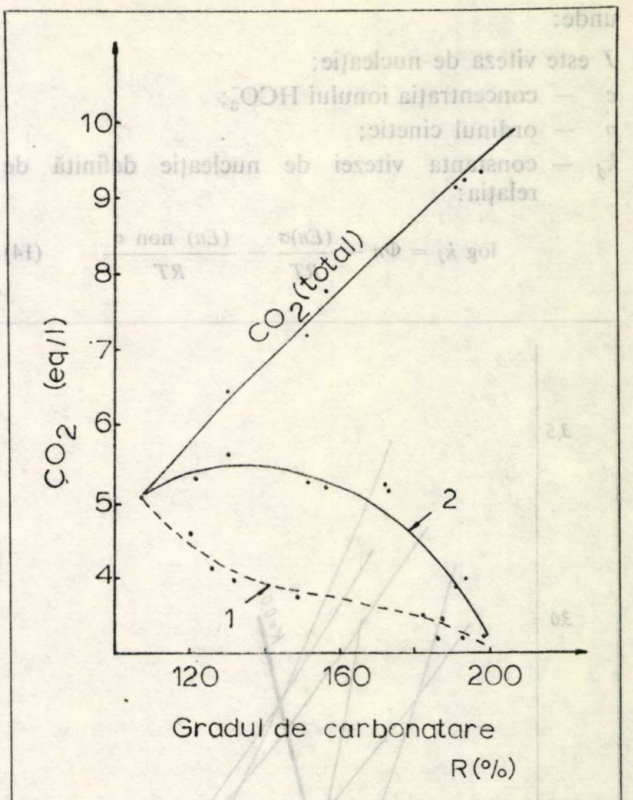


Fig. 6. Zona de metastabilitate la 30°C:
1 — curba de echilibru; *2* — curba de suprasolubilitate

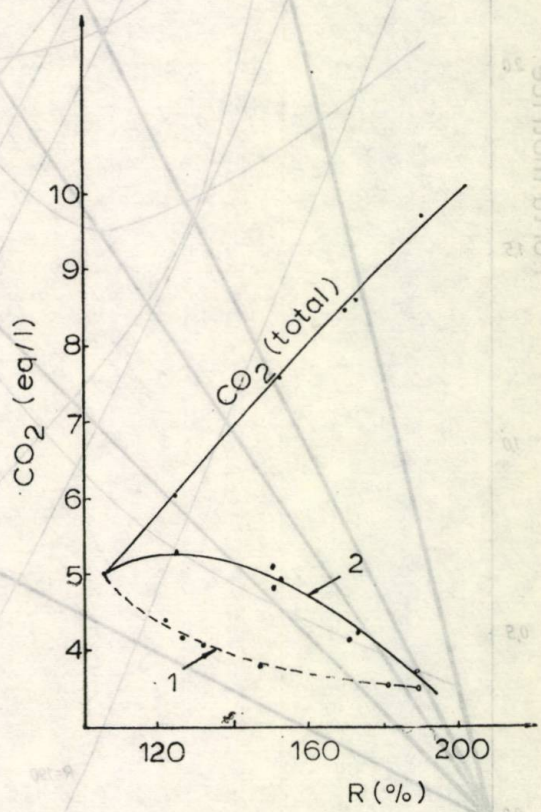


Fig. 7. Zona de metastabilitate la 40°C:
1 — curba de echilibru; *2* — curba de suprasolubilitate

unde:

J este viteza de nucleație;

c — concentrația ionului HCO_3^-;

p — ordinul cinetic;

k_j — constanta vitezei de nucleație definită de relația:

$$\log k_j = \Phi n - \frac{(En)\sigma}{RT} - \frac{(En)\ \text{non}\ \sigma}{RT} \qquad (14)$$

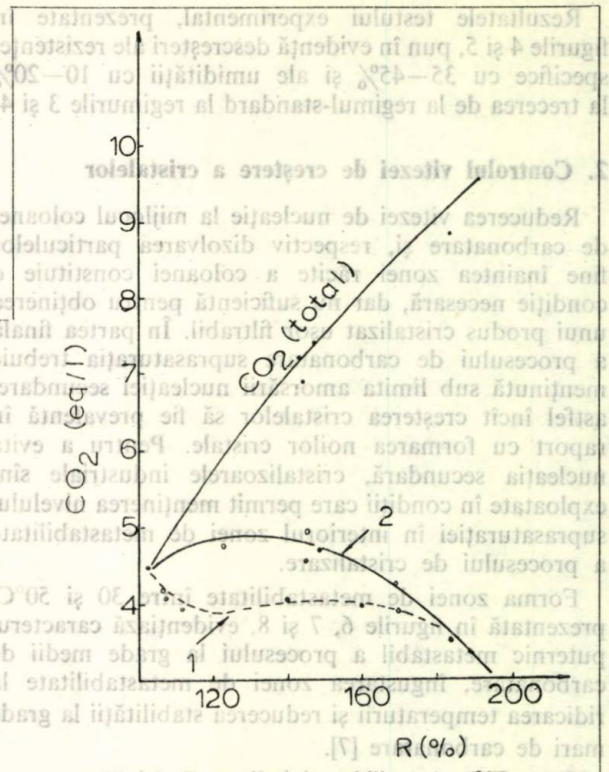


Fig. 8. Zona de metastabilitate la 50°C:
1 — curba de echilibru; *2* — curba de suprasolubilitate

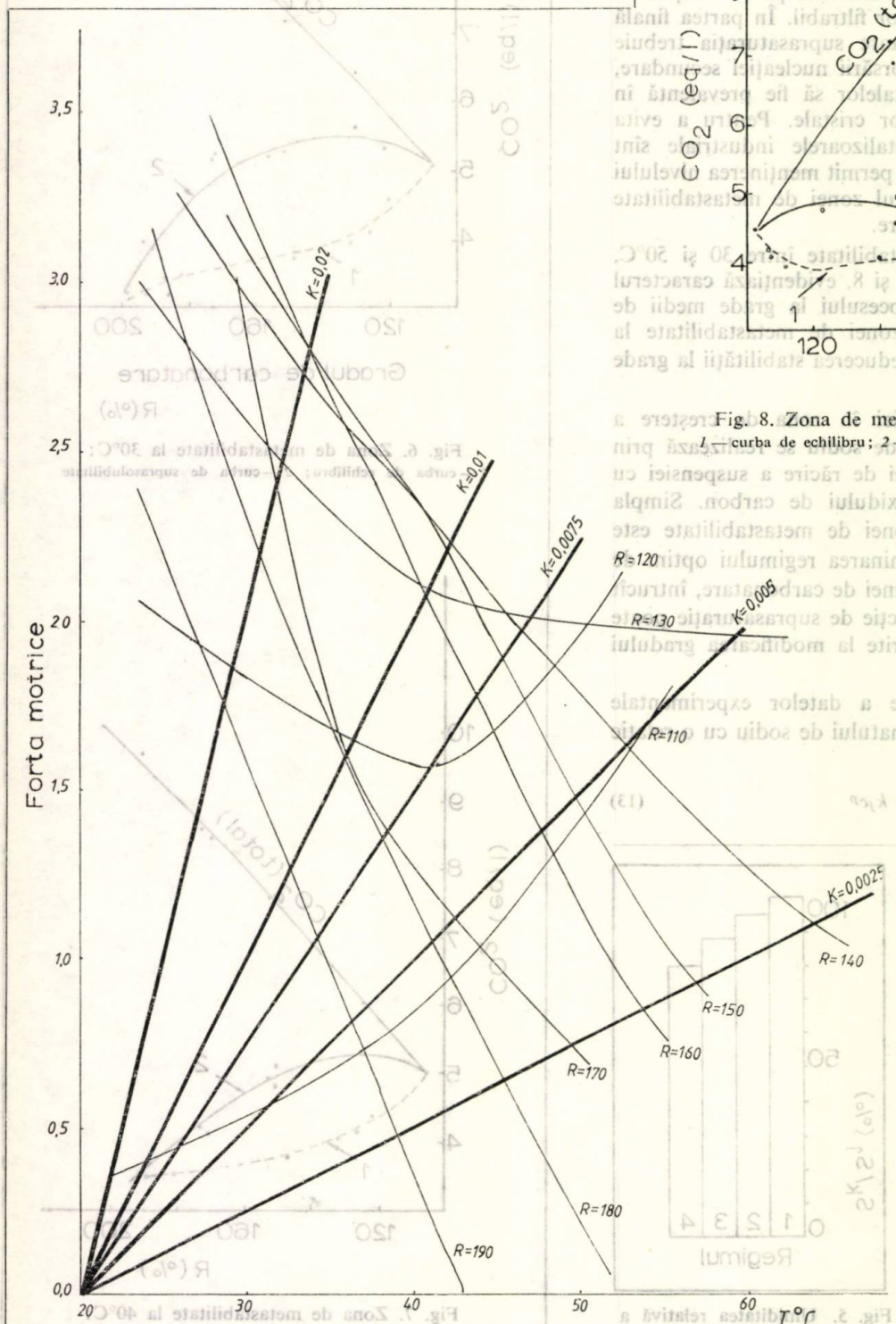


Fig. 9. Dependența ξ — T la grade de carbonatare cuprinse între 110 și 200 %.

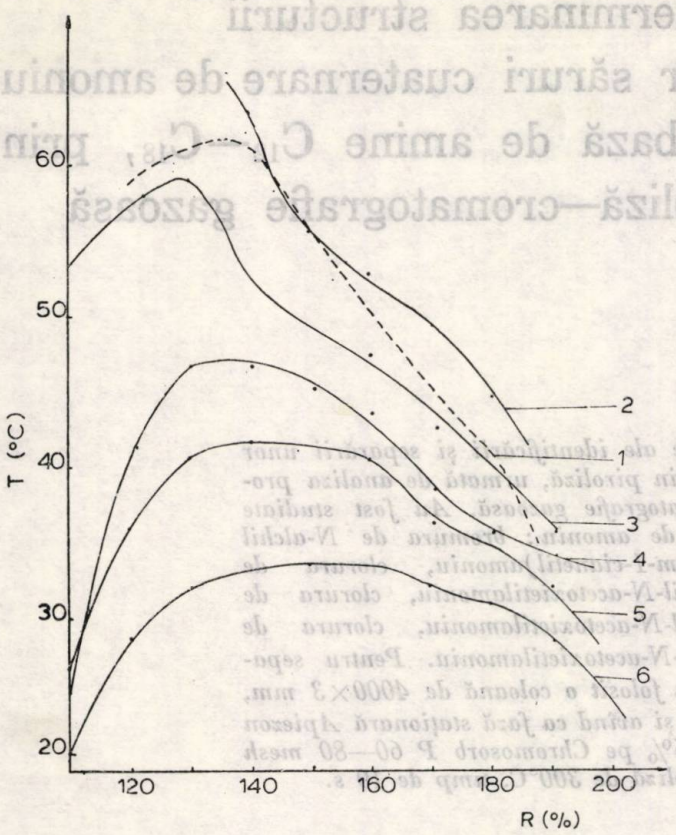


Fig. 10. Regimul de temperatură a părţii răcite a coloanei de carbonatare:
1 — Regimul industrial; *2* — K = 0,0025; *3* — K = 0,0050; *4* — K = 0,0075; *5* — K = 0,0100; *6* — K = 0,0200.

unde:

Φ_n este factor de coliziune;

$(En)\sigma$ — energia de activare a procesului de suprafaţă;

$(En)\text{non}\sigma$ — energia de activare a proceselor chimice (hidroliza carbonatului);

R — constanta gazelor;

T — temperatura;

atribuind rolul determinant în cinetica procesului fie etapei chimice (hidroliza carbonatului), fie formării noii suprafeţe, nu au dat rezultatele scontate. Contribuţia vitezelor transformărilor fizice şi, respectiv, chimice fiind aproximativ egală, forţa motrice a procesului de nucleaţie a fost scrisă sub forma:

$$\xi = \frac{[CO_2]_p}{[CO_2]_p + [CO_2]_{eq}} \qquad (15)$$

unde:

ξ este forţa motrice de concentraţie;

$[CO_2]_p$ — concentraţia bioxidului de carbon eliminat din soluţia suprasaturată ca bicarbonat de sodiu;

$[CO_2]_{eq}$ — concentraţia bioxidului de carbon la echilibru în soluţia saturată, la un grad de carbonatare dat.

În acest caz, relaţia (13) devine:

$$J = k_j \, \xi^p \qquad (16)$$

Datele experimentale au verificat relaţia (16) în intervalul de temperatură 30—50°C. Ordinul cinetic p nu depinde de gradul de suprasaturare, ci numai de temperatură. Această particularitate permite adoptarea unui gradient de temperatură constant pe toată înălţimea părţii răcite a coloanei de carbonatare.

Cu ajutorul datelor din figurile 6—8 se pot stabili corelaţii între valoarea maximă a suprasaturaţiei ξ şi temperatură pentru orice grad de carbonatare cuprins între 110 şi 200%. Curbele caracteristice $\xi = f(T)_R$ sînt prezentate în figura 9. Secţionînd curbele din figura 9 cu drepte avînd panta k variabilă, determinată de raportul $\xi/\Delta T$, se găsesc, la intersecţiile dreptelor K cu curbele $\xi = f(T)_R$ valorile temperaturii la înălţimi ale coloanei de carbonatare caracterizate de gradele de carbonatare date. În figura 10 sînt date curbele care definesc regimul de temperatură a zonei de creştere a cristalelor de bicarbonat de sodiu la diverse rapoarte între viteza de suprasaturare şi viteza de răcire a suspensiei. Din această figură, pe care este reprezentat cu linie punctată regimul de temperatură al coloanei industriale, rezultă că în actuala concepţie coloana de carbonatare lucrează la o încărcare foarte mică. Mărirea încărcării coloanei este admisă şi posibilă cu condiţia răcirii suspensiei cu 20—30°C la grade de carbonatare mai mici de 120—130%, după ce procesul de nucleaţie omogenă a avut loc.

Exploatarea coloanei la o încărcare $(\xi/\Delta T)$ superioară aduce ca principale avantaje mărirea vitezei de creştere a cristalelor şi reducerea dimensiunii coloanei sau, respectiv, creşterea productivităţii.

Testarea la scară-pilot sau industrială a cîtorva dintre regimurile de temperatură sugerate de figura 10 poate stabili optimul acceptabil şi din alte considerente decît cel al sporirii productivităţii utilajului şi al îmbunătăţirii distribuţiei granulometrice a produsului.

3. Concluzii

— A fost definit un regim de exploatare a coloanei de carbonatare din industria sodei ca un cristalizor cu dizolvarea internă a particulelor fine.

— Avantajele noului regim constau în modificarea distribuţiei granulometrice a bicarbonatului precipitat în limite care permit mărirea productivităţii filtrului şi scăderea umidităţii bicarbonatului de sodiu avut.

— Pa baza datelor privind forma zonei de metastabilitate şi cinetica nucleaţiei omogene a fost definită o nouă bază de selecţie a regimului termic în partea răcită a coloanei.

Bibliografie

1. RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A., Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York, 1971.
2. FELBINGER, A., NEELS, H, Krist. Tech. **1**, 1966, p. 137.
3. WITTE, G., LISTING, D., WAGNER, U., Comunicare la cel de-al 5-lea Simpozion internaţional de sodă amoniacală, Lukavae, Iugoslavia, 1980.
4. FILIPESCU, L., DANEŞ, F., PINCOVSCHI, E., FILIPESCU, M., Industrial Crystallization, 78, (Editor De Jong E. J., Jancic, S. J.) North H lland, 1979, p. 473.
5. AEROV, M. E., TODES, O. M. Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty apparatov so statsionarnym i kipyashchim zernistym sloem, Himia, Leningrad, 1968, p. 6.
6. FILIPESCU, L., DANEŞ, F. COSTEA, I., Rev. Chim., **32**, nr. 9 1981, p. 886.
7. FILIPESCU, L., SZANTO, M., FILIPESCU, M., Krist Techn. **16**, 1981, p. 579.

Intrat în redacţie: 15. XII. 1981

ELENA CHIVULESCU
GHEORGHE BURGHELEA

Determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{12}—C_{18}, prin piroliză—cromatografie gazoasă

C.Z. 543.544.25 : 547.415.5

În lucrare se studiază aspecte ale identificării și separării unor săruri cuaternare de amoniu prin piroliză, urmată de analiza produselor de scindare prin cromatografie gazoasă. Au fost studiate următoarele săruri cuaternare de amoniu: bromura de N-alchil (fr.C_{12})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil)amoniu, clorura de N-alchil (fr.C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietilamoniu, clorura de N,N-dialchil (fr.C_{12})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu, clorura de N,N-dialchil (fr.C_{18})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu. Pentru separarea produselor de scindare s-a folosit o coloană de 4000×3 mm, confecționată din oțel inoxidabil și având ca fază staționară Apiezon L impregnat în proporție de 15% pe Chromosorb P 60—80 mesh silanizat, la temperatura de piroliză de 300°C, timp de 10 s.

The paper presents aspects of the identification and separation of some ammonium quaternary salts by pyrolysis followed by the analysis of the division products through gaseous chromatography. The following ammonium quaternary salts were studied: N-alkyl (C_{12})-N, N-dicyanogen-ethyl-N-(1-bromine-1-cyanogen ethyl)ammonium bromine, N-alkyl (C_{18})-N, N-dicyanogen-ethyl-N-acetoxy-ethyl ammonium chloride, N, N-dialkyl(C_{12})-N-cyanogen-ethlyl-N-acetoxy-ethyl ammonium chloride. For the separation of the splitting products a column of 4000×3 mm was used, made of stainless steel which had inside Apiezon L impregnated in proportion of 15% on Chromosorb P60—80 mesh silanizat, at parolysis temperature of 300°C, for 10 seconds.

В статье описываются аспекты идентификации и разделения некоторых четвертичных солей аммония путем пиролиза с последующим анализом продуктов разложения газхроматографией. Были изучены следующие четвертичные соли аммония: бромистый N-алкил (C_{12})-N, N-дициан-этил-N-(1-бром-1-циан-этил) аммоний, хлористый N,алкил (C_{18})-N, N-дициан-этил-N-ацетокси-этил аммоний, хлористый N,N-диалкил (C_{12})-N-циан-этил N-ацетокси-этил) аммоний, хлористый N,N-диалкил (C_{18})-N-циан-этил-N-ацетокси-этил аммоний. Для разделения продуктов разложения применялась колонна 4000×3 мм из нержавеющей стали, наполненная стационарной фазой APIEZON L, пропитанной 15% силанизированного chromosorb P 60—80 меш, при температуре пиролиза 300°C, продолжительностью 10 секунд.

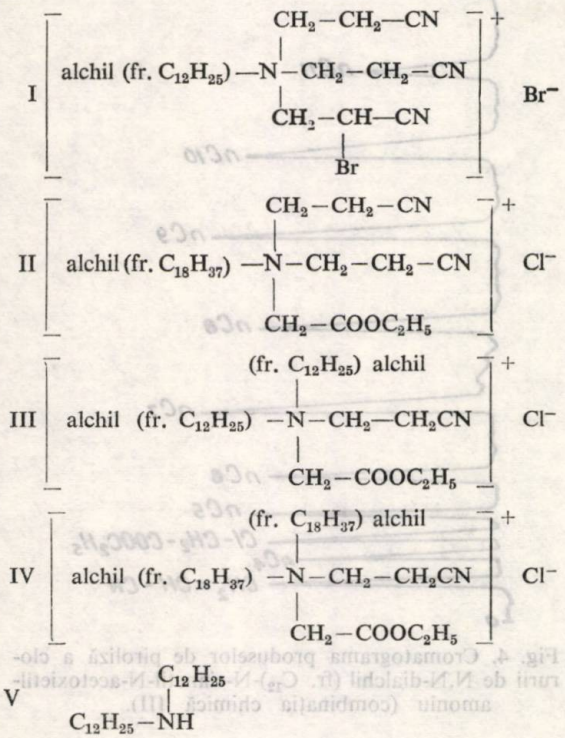
Studiul descompunerii termice a diferitelor substanțe organice a constituit obiectul a numeroase cercetări, prin care s-a urmărit obținerea de informații cu privire la compoziție, structură și comportare la încălzire. Prin combinarea pirolizei controlate cu metode fizico-chimice s-a putut determina compoziția produselor de piroliză. Astfel, tehnica pirolizei combinată cu cromatografie de gaze a căpătat o mare extindere, datorită posibilității de a se obține rezultate imediate. [1]. Piroliza poate fi făcută, fie pe filament, fie cu ajutorul unui cuptor de piroliză, plasat în circuitul gazului-purtător la capătul de intrare a coloanei cromatografice. Mai des utilizată este tehnica cu filament de încălzire care prezintă multe avantaje [2]. Unul dintre avantaje constă în aceea că se limitează la maxim, cracarea produselor secundare, a reacțiilor dintre acestea, deoarece produsele de piroliză pe măsură ce se formează sînt antrenate de gazul-purtător și astfel sînt diluate foarte rapid [3].

Separarea, identificarea și studiul structurii substanțelor tensioactive prin piroliză — cromatografie gazoasă a format obiectul unor lucrări apărute în literatura de specialitate [4—6].

Chim. ELENA CHIVULESCU, Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Sectia de cercetare — Pitești.
Dr. ing. GHEORGHE BURGHELEA, Academia de studii economice — București.

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au efectuat pe următoarele combinaţii chimice sintetizate de către autori după procedee originale din materii prime indigene [7]:



S-a lucrat cu un cromatograf de gaze Perkin Elmer, model 990, cu detector de ionizare în flacără.

Descompunerea termică a combinaţiilor chimice s-a făcut în unitatea de piroliză prezentată în figura 1.

Condiţiile de piroliză sînt următoarele:

— temperatură de piroliză: 300°C;

— timp de piroliză: 10 s.

Cantitatea de probă luată în lucru este de circa 3 mg.

Produsele de scindare rezultate de la unitatea de piroliză, s-au separat pe o coloană cromatografică cu o lungime de 4 m, cu diametru interior de 3 mm, confecţionată din oţel inoxidabil şi avînd ca fază staţionară Apiezon L impregnat în proporţie de 15% pe Chromosorb P, 60—80 mesh, silanizat.

Condiţiile de lucru

— temperatura coloanei: 50—150°C, cu programare de temperatură de 3°C/min. (izoterm iniţial: 4 min; izoterm final: 48 min);

— debit de azot (gaz-purtător): 30 ml/min;

— debit de hidrogen: 40 ml/min;

— debit de aer: 300 ml/min.

Rezultate şi discuţii

În urma pirolizei bromurii de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil) amoniu (combinaţie chimică I) s-au identificat ca produse de scindare: acrilonitril-2,3-dibrompropionitril (fig. 2). Cromatograma produselor de piroliză a clorurii de N-alchil (fr. C_{18})-N-N-dicianetil-N-acetoxietil-amoniu (combinaţie chimică II) pune în evidenţă ca produse de scindare: acrilonitril, clor — acetat de etil (fig. 3). Lanţurile alchilice $C_{12}H_{25}$ şi $C_{18}H_{37}$ se rup în segmente mai scurte cu lungimi variabile de la 4 atomi de carbon pînă la 17 atomi de carbon (fig. 2, 3).

Prin evaluări cantitative (metoda normării interne) se poate determina proporţia de acrilonitril-2,3-dibrompropionitril şi clor — acetat de etil. După cum se observă şi din cromatogramele produselor de piroliză (fig. 2, 3) cantitatea de acrilonitril este de aproximativ două ori mai mare decît cea corespunzătoare 2,3-dibrompropionitrilului şi, respectiv, cloracetatului de etil.

Aceasta demonstrează că la atomul de azot a combinaţiilor I şi II sînt legate cîte două molecule de acrilonitril, una de 2,3-dibrompropionitril (combinaţia I) şi respectiv una de clor — acetat de etil (combinaţia II).

În urma pirolizei clorurii de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cianetil-N-acetoxietilamoniu (combinaţia III) şi a clorurii de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetilacetoxietilamoniu (combinaţia IV) s-au identificat ca produse de scindare, acrilonitril şi clor — acetat de etil (fig. 4, 5), iar lanţurile hidrocarbonate, la rîndul lor, se rup în segmente mai scurte cu lungime variabilă de la 4 atomi de carbon pînă la 17 atomi de carbon. Din evaluările cantitative ale cromatogramelor produselor de piroliză, se observă că acrilonitrilul este în proporţie comparabilă cu clor — acetatul de etil, rezultînd că la atomul de

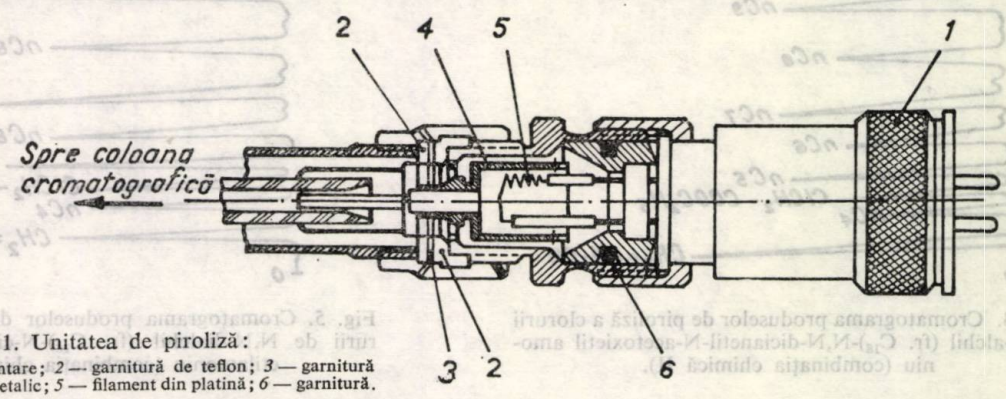


Fig. 1. Unitatea de piroliză:
1 — stecher de alimentare; *2* — garnitură de teflon; *3* — garnitură metalică; *4* — filtru metalic; *5* — filament din platină; *6* — garnitură.

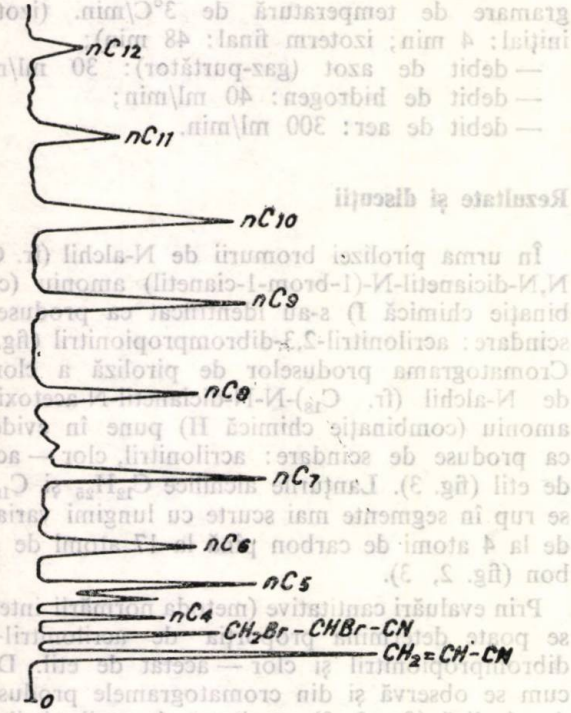


Fig. 2. Cromatograma produselor de piroliză a bromurii de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dicianetil-N-(1-brom-1-cianetil) amoniu (combinația chimică I).

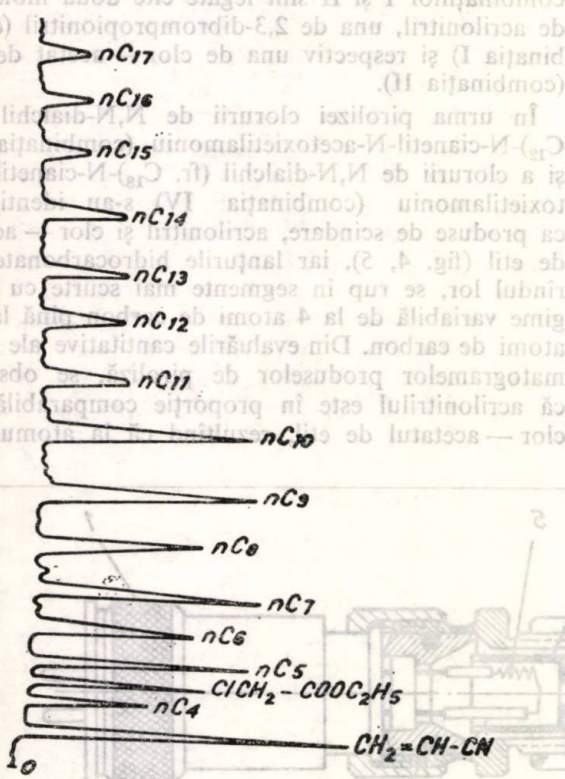


Fig. 3. Cromatograma produselor de piroliză a clorurii de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dicianetil-N-acetoxietil amoniu (combinația chimică II).

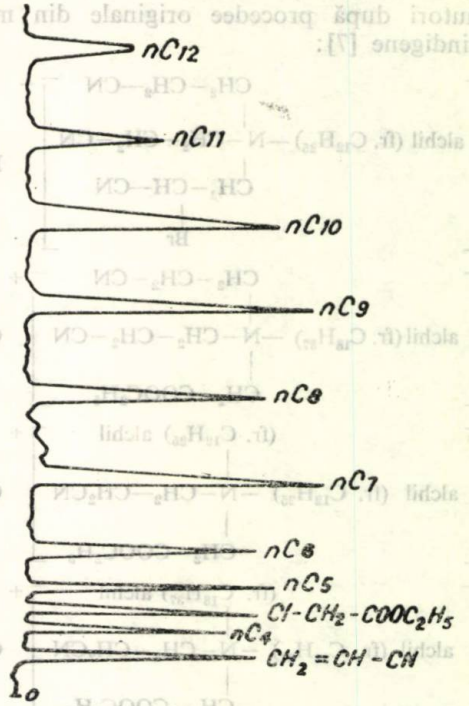


Fig. 4. Cromatograma produselor de piroliză a clorurii de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cianetil-N-acetoxietil-amoniu (combinația chimică III).

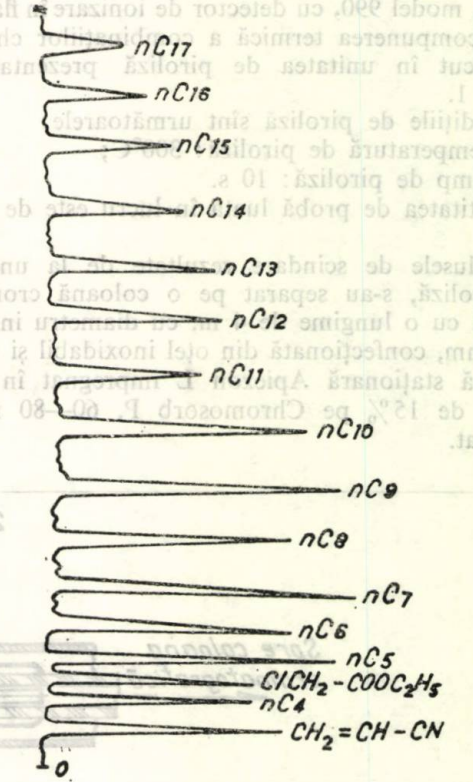


Fig. 5. Cromatograma produselor de piroliză a clorurii de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cianetil-N-acetoxi-etilamoniu (combinația chimică IV).

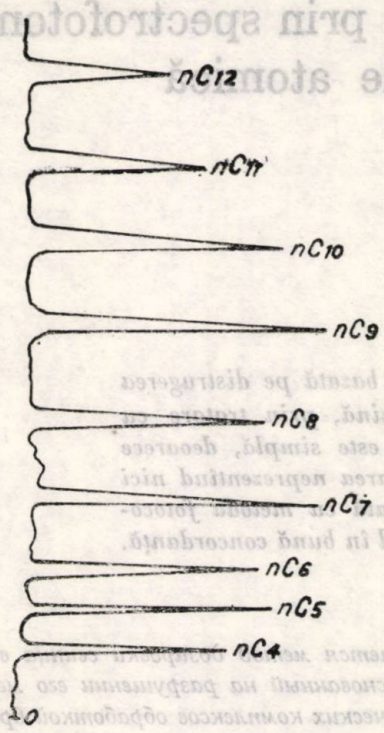


Fig. 6. Cromatograma produselor de piroliză a dialchil (fr.$_{12}$) aminei (combinația chimică V).

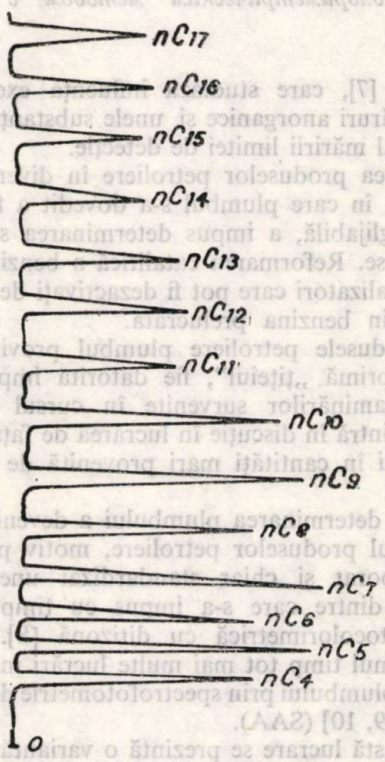


Fig. 7. Cromatograma amestecului sintetic de hidrocarburi. $nC_4 - nC_{17}$.

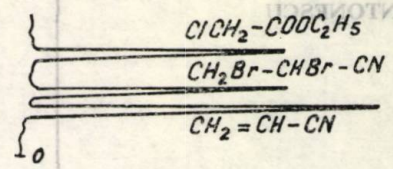


Fig. 8. Cromatograma amestecului sintetic acrilonitril + 2,3-dibrompropionitril + clor—acetat de etil.

azot sînt legate cîte o moleculă din asemenea substanțe (combinația III, fig. 4 comparativ cu combinația IV fig. 3). Prezența a două lanțuri alchilice în combinațiile III și IV, duce la creșterea maximelor corespunzătoare segmentelor alchil cu lungimi diferite, corespunzătoare hidrocarburilor normale parafinice, cu același număr de atomi de carbon.

În cazul celor patru săruri cuaternare de amoniu, din evaluarea cantitativă, se poate preciza că predomină hidrocarburile parafinice normale cu 4, 5 și 6 atomi de carbon. Ruperea lanțurilor alchil $C_{12}H_{25}$ și $C_{18}H_{37}$, în modul prezentat s-a demonstrat prin supunerea pirolizei a dilaurilaminei (combinație chimică V) în aceleași condiții experimentale, în urma căreia se obține o cromatogramă a produselor de piroliză, cu maxime corespunzătoare hidrocarburilor parafinice normale de la 4 atomi de carbon pînă la 12 atomi de carbon (fig. 6).

Cromatograma amestecului sintetic de hidrocarburi normale de la butan la heptadecan (fig. 7), care s-a realizat în aceleași condiții experimentale, a permis identificarea maximelor corespunzătoare segmentelor alchil, cu lungimea diferită.

Identificarea acrilonitrilului, 2,3-dibrompropionitrilului și a clor-acetatului de etil, s-a făcut prin injectare pe aceeași coloană cromatografică și în aceleași condiții de lucru, a unui amestec sintetic din cele trei substanțe-etalon (fig. 8).

Concluzii

Prin piroliza sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de amine $C_{12} - C_{18}$ la temperatură de 300°C, timp de 10 secunde, urmată de analiza produselor de scindare prin cromatografie gazoasă, se poate determina pe de o parte, calitativ natura radicalilor legați la atomul de azot și pe de altă parte, cantitativ, proporția substanțelor în molecula sării cuaternare de amoniu. Durata unei analize este scurtă, cu reproductibilitate bună.

Studiul a permis cunoașterea mai aprofundată a structurii sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate, care sînt substanțe noi.

Bibliografie

1. SĂNDULESCU, D., Rev. Chim., 18, 1974, p. 419.
2. SHIBAICHI. J., Chem. High. Polymers, Japan, 21, 1964, p. 125.
3. GROTEN, B., Analyst Chem., 36, 1964, p. 1206.
4. DARADICS, L., Rev. Chim., 28, 1977, p. 1098.
5. DARADICS, L., Rev. Chim., 29, 1978, p. 268.
6. DARADICS, L., Rev. Chim., 29, 1978, p. 764.
7. BURGHELEA, GH., Teză de doctorat, Institutul politehnic-București, 1978.

Intrat în redacție: 3. VI. 1980

STELIAN NEAGOE
LUCIA ANTONESCU

Determinarea plumbului din benzine prin spectrofotometrie de absorbţie atomică

C.Z. 543.42.062: 546.81

Se prezintă o metodă de dozare a plumbului bazată pe distrugerea complecşilor organo-metalici ai săi, din benzină, prin tratare cu brom, urmată de o extracţie acidă. Metoda este simplă, deoarece fotometrarea se face în soluţie apoasă, etalonarea neprezentînd nici o dificultate. Metoda elaborată a fost comparată cu metoda fotocolorimetrică cu ditizonă, rezultatele obţinute fiind în bună concordanţă.

A method for lead dosage is presented based on the destruction of lead organic metallic complexes in gasoline by treatment with bromine followed by acid extraction. The method is simple: standardization presents no difficulty, since the photometric measurements are performed in aqueous solution. The method is compared with the dithison photocolorimetric method and the results obtained are in good agreement.

Излагается метод дозировки свинца в бензинах, основанный на разрушении его металлоорганических комплексов обработкой бромом, с последующей кислотной экстракцией. Метод простой, так как фотометрирование производится в водном растворе, а эталонирование не представляет трудности. Разработанный метод положительно сравнивается с фотоколориметрическим методом с дитизоном.

Este cunoscută acţiunea nocivă a plumbului asupra organismului uman, chiar în cantităţi foarte mici, prin aceea că se poate acumula. Din această cauză în ultimul timp au apărut o serie întreagă de lucrări asupra conţinutului de plumb în aer, apă, roci, alimente şi diverse produse printre care şi cele petroliere.

Multă vreme pentru dozarea urmelor de plumb s-au folosit metodele colorimetrice, apoi cele spectrofotometrice, ajungîndu-se datorită importanţei acestei determinări să se folosească în ultimul timp şi cea mai modernă metodă analitică instrumentală, spectrofotometria de absorbţie atomică (SAA).

Astfel West şi colaboratorii [1] dozează prin SAA plumbul alături de alte elemente, în ape şi materiale organice.

Rezultate interesante în dozarea plumbului au fost obţinute folosind extracţia cu solvenţi organici, după care se fotometrează prin SAA direct extractul obţinut [2, 3]. Au apărut şi lucrări de dozare a plumbului în atmosfera oraşelor [4] cît şi aplicaţii ale SAA la determinarea sa din minereuri şi roci [5, 6].

Lucrările asupra determinării plumbului sînt amplificate prin studiile efectuate de Sefflova şi Komarek [7], care studiază influenţa exercitată de diverse săruri anorganice şi unele substanţe organice în scopul măririi limitei de detecţie.

Folosirea produselor petroliere în diverse procese catalitice, în care plumbul s-a dovedit a fi o otravă deloc neglijabilă, a impus determinarea sa în astfel de produse. Reformarea catalitică a benzinelor utilizează catalizatori care pot fi dezactivaţi de urmele de plumb din benzina prelucrată.

În produsele petroliere plumbul provine fie din materia primă „ţiţeiul", fie datorită impurificărilor sau contaminărilor survenite în cursul prelucrării sale. Nu intră în discuţie în lucrarea de faţă, prezenţa plumbului în cantităţi mari provenită de la etilarea benzinei.

Astfel, determinarea plumbului a devenit necesară şi în cazul produselor petroliere, motiv pentru care s-au elaborat şi chiar standardizat unele metode analitice dintre care s-a impus cu timpul metoda spectrofotocolorimetrică cu ditizonă [8].

În ultimul timp tot mai multe lucrări indică determinarea plumbului prin spectrofotometrie de absorbţie atomică [9, 10] (SAA).

În această lucrare se prezintă o variantă a metodei de dozare a plumbului în urme, din benzine, prin spectrofotometrie de absorbţie atomică (SAA), comparîndu-se rezultatele cu cele obţinute prin metoda care poate fi considerată clasică, dozarea cu ditizonă.

Chim. STELIAN NEAGOE şi dr. chim. LUCIA ANTONESCU, Institutul de petrol şi gaze—Ploieşti. Facultatea de tehnologie şi chimizarea petrolului şi gazelor.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA PLUMBULUI PRIN METODA SPECTROFOTOCOLORIMETRICĂ CU DITIZONA

Nr.	Pb, μg x	E y	Prelucrarea datelor
1	0,1	0,008	$\Sigma x = 32,5$ $\quad n = 13$ $\quad s = \sqrt{S_1/n-1} = 0,0051107$
2	0,2	0,015	$(\Sigma x)^2 = 1056,25$
3	0,3	0,022	$\Sigma x^2 = 198,89$ $\quad s_m = s/\sqrt{n} = 0,0014174$
4	0,5	0,038	$\Sigma y = 2,388$
5	0,6	0,045	$\Sigma x \cdot y = 14,5194$ $\quad s_m \cdot t_k = 12,q = 0,05 = 0,0025258$
6	0,8	0,060	$\bar{x} = 2,5$; $\bar{y} = 0,180$;
7	1,0	0,075	$A_0 = 0,0020066$ $\quad A_0^x = 0,0045324$
8	1,5	0,110	
9	2,0	0,150	$A_1 = 0,0726742$ $\quad A_0^{xx} = -5,192 \cdot 10^{-4}$
10	3,0	0,225	
11	5,0	0,360	$y = 0,0020066 + 0,0726742 \cdot x$
12	7,5	0,560	
13	10,0	0,720	$S_1 = \Sigma(y_c - y_e)^2$

$x_0 = (y - 0,0020062)/0,0726742$; $x_1 = (y - 0,0045324)/0,0726742$

$x_2 = (y + 5,192.10^{-4})/0,0726742$;

Ex.: $x_m = 2,449 \pm 0,035$; $E_{rm}\% = \pm 1,43$; $P = 1/E_{rm}\% = 0,7$

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA PLUMBULUI PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Nr. det.	Pb, μg x	E, y	Prelucrarea datelor
1	0,5	0,005	$\Sigma x = 56,7$ $\quad A_0^x = -6,825 \cdot 10^{-4}$
2	0,7	0,008	$(\Sigma x)^2 = 3214,89$ $\quad A_0^{xx} = 0,0032204$
3	1,0	0,015	$\Sigma x^2 = 564,99$
4	2,0	0,030	$\Sigma y = 0,773$ $\quad x_0 = \dfrac{y - 0,0012689}{0,0134093}$
5	3,0	0,040	$\Sigma xy = 7,6481$
6	5,0	0,075	$\bar{x} = 5,67$ $\quad x_1 = \dfrac{y + 4,878 \cdot 10^{-4}}{0,0134093}$
7	7,5	0,100	$A_0 = 0,0012689$
8	10,0	0,140	$A_1 = 0,0134093$ $\quad x_2 = \dfrac{y - 0,0030256}{0,0134093}$
9	12,0	0,160	$y = 0,0012689 + 0,0134093\,x$
10	15,0	0,200	$S_2 = 8,2664 \cdot 10^{-5}$
			$s_2 = \sqrt{S_1/n-1} = 0,0030306$
			$S_m = \dfrac{S_1}{\sqrt{n}} = 0,0030306$
			$S_m \cdot t_q;\ q = 0,1 = 0,0017567$
			$y_m = 0,0772996$
			$x_m = 5,67 \pm 0,131$
			$E_{rm}\% = 2,56\%$
			$P = \dfrac{1}{E_{rm}\%} = 0,39$

Spre deosebire de metodele prezentate în literatura de specialitate, în care dozările de acest fel se efectuează utilizînd ca solvent metilizobutilcetona, iar pentru prepararea soluțiilor etalon se utilizează fie naftenat de plumb [11], fie sarea de plumb a acidului ciclohexanbutiric sau alți complecși organometalici de plumb, în metoda descrisă mai jos, plumbul se extrage din benzină, astfel încît în final acesta se va găsi într-o soluție apoasă, ceea ce ușurează foarte mult pregătirea etaloanelor. Astfel, etaloanele vor putea fi preparate în soluție apoasă, excluzîndu-se în același timp utilizarea unor solvenți de puritate spectrală cît și a unor substanțe organice cu plumb.

Experimentînd metoda elaborată, comparativ cu metoda spectrofotocolorimetrică cu ditizonă, asupra unor benzine folosite ca materie primă în procesul de reformare catalitică, s-a putut trage concluzia că rezultatele obținute prin ambele metode nu se deosebesc semnificativ. În schimb folosirea SAA este mult mai simplă, eliminîndu-se o serie întreagă de operații care sînt necesare în cazul dozării spectrofotocolorimetrice, operații care pot genera erori.

Metoda prezentată permite dozarea conținutului total de plumb în benzine în domeniul de concentrații 0,6—25 p.p.m.

Principiul metodei are la bază tratarea probei de benzină ce se analizează cu o soluție de brom, care are menirea să descompună compușii organici cu plumb, după care se efectuează o extracție acidă cu o soluție de acid azotic, extractul se aduce apoi cu apă bidistilată la un volum constant după care se fotometrează prin SAA.

Partea experimentală

Aparatura și soluțiile utilizate

— Spectrofotometru de absorbție atomică AAS-1 Carl Zeiss (R.D.G.).

— Spectrofotometru de absorbție în vizibil și ultraviolet tip VSU2-P Carl Zeiss (R.D.G.).

— Sticlărie de laborator: baloane Erlenmeyer de 250 cm³, pîlnii de separare de 500 cm³, baloane cotate de 50 sau 100 cm³.

— Plită electrică.

— Soluție de brom. Se dizolvă 300 cm³ brom la 1 l tetraclorură de carbon. Dacă este cazul soluția se filtrează.

— Soluție de acid azotic: a) sol. 1:1; b) sol. 8+992 pentru extracția plumbului.

— Cloroform p.a.

— Soluție-etalon de plumb: soluție de bază cu un conținut de 1 mg Pb/cm³, se prepară prin dizolvarea a 1,000 g Pb metalic de puritate 99,99% în 10 cm³ acid azotic 1:1, după care se aduce la un volum de 1 litru cu apă bidistilată.

Soluție-etalon de lucru care se obține prin diluarea corespunzătoare a soluției de bază în baloane cotate de 50 sau 100 cm³ cu apă bidistilată, conform datelor experimentale din tabelele 1 și 2.

Înainte de utilizare toată sticlăria trebuie spălată cu un amestec oxidant, apoi cu apă distilată, după care se face o spălare cu acid azotic 1:1 și la urmă se clătește totul cu apă bidistilată.

Trasarea curbelor de calibrare

Din soluția de bază cu un conținut de 1 mg Pb/cm³ se prepară o soluție intermediară, prin diluare, cu un conținut de plumb de 0,01 mg Pb/cm³ și o soluție cu un conținut de 0,10 mg Pb/cm³. Din aceste soluții se măsoară, cu ajutorul unor microbiurete cantitățile corespunzătoare de plumb într-un set de baloane cotate. Tabelele 1 și 2 prezintă concentrațiile de plumb ale etaloanelor utilizate la trasarea curbelor de calibrare.

Pentru dozarea prin SAA, s-a măsurat absorbția în flacără la 217 nm. In cazul dozării plumbului prin metoda spectrofotocolorimetrică cu ditizonă probele s-au fotometrat la 520 nm.

Condițiile de fotometrare sînt cele descrise în cartea tehnică a fiecărui aparat.

Este evident faptul că dacă pentru determinările prin SAA fotometrarea soluțiilor-etalon se face direct prin pulverizarea soluției în atomizorul arzătorului, în cazul fotocolorimetrării cu ditizonă, soluțiile etalon se trec pe rînd în pîlnii de separare unde se adaugă soluție-tampon, pentru a ajusta *p*H-ul la 9,5—11, și soluția de ditizonă (30 mg/1000 cm³ cloroform) în cloroform. După agitare, extractul cloroformic cu ditizonatul de plumb format se aduce în cuva de absorbție a spectrofotometrului. Autorii nu insistă asupra descrierii metodei deoarece aceasta este foarte cunoscută și nu face obiectul lucrării de față, fiind folosită numai pentru comparație.

Prelucrarea probei de analizat

În scopul extragerii plumbului din benzina de analizat se procedează în modul următor: într-un balon Erlenmeyer de 250 cm³ se introduc 100 cm³ benzină de analizat. Se adaugă soluție de brom în tetraclorură de carbon, picătură cu picătură, pînă cînd coloratia bromului persistă cel puțin 2 minute sub agitare ușoară. Se încălzește cu atenție balonul pe o plită electrică pînă cînd se obține o colorație galben — pai.

În paralel se pregătește și o probă-martor, adăugîndu-se soluție de brom la 50 cm³ acid azotic (8+992) și apoi se încălzește pînă la dispariția coloratiei produse de brom. Ambele baloane sînt lăsate să se răcească iar apoi, separat conținutul din fiecare se trece în cîte o pîlnie de separare de 250—500 cm³. În balonul ce conține proba se adaugă 50 cm³ acid azotic (8+992) pentru a prelua urmele de plumb, iar după o agitare ușoară conținutul se trece tot în pîlnia de separare. Se agită pîlnia energic timp de 5 minute, după separarea fazelor, se separă stratul acid inferior care conține practic tot plumbul extras. Stratul organic, superior, (benzină + Br) se aruncă. Faza slab acidă, separată direct într-o pîlnie de separare, se spală de două ori cu cîte 100 cm³ cloroform, agitîndu-se de fiecare dată cîte 3 minute. În mod identic se prelucrează și proba-martor. Soluțiile obținute după spălare se trec în baloane cotate de 50 cm³ iar apoi se fotometrează direct prin SAA la 217 nm.

În cazul pregătirii probei pentru fotocolorimetrie cu ditizonă, mersul lucrării este ceva mai complicat; după tratarea cu brom și extracția cu acid azotic, spălare cu cloroform, este necesară adăugarea unei

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Pb PRIN CELE DOUĂ METODE DESCRISE

Nr. det.	μg Pb găsit cu ditizonă	μg Pb găsit prin SAA	Diferența
1	148	150	+2
2	315	320	+5
3	45	47	+2
4	148	151	+3
5	98	100	+2
6	220	222	+2
7	268	271	+3

soluții-tampon pentru a ajusta *p*H-ul în domeniul 9,5—11. După adăugarea soluției de ditizonă se agită 2 minute; stratul cloroformic ce conține ditizonatul de plumb se fotocolorimetrează la 520 nm.

Rezultate și discuții

Tabelele 1 și 2 prezintă datele experimentale obținute la trasarea curbelor de calibrare prin cele două procedee analitice.

Curba de calibrare pentru metoda ce folosește ca reactiv ditizona s-a obținut cu un număr de 13 etaloane, în domeniul de concentrații 0,1—10 μg Pb, fiind de forma $y = 0{,}0020066 + 0{,}0726742\,x$ (y = extincția și x = concentrația).

Curba de calibrare prin SAA a fost obținută cu 10 etaloane în domeniul de concentrații cuprins între 0,5—15 μg Pb fiind dată de ecuația $y = 0{,}0012689 + 0{,}0134093\,x$, în care x și y au aceeași semnificație ca mai sus.

Dispersia punctelor pe cele două curbe de calibrare este redată de valoarea lui s, care se obține din $S_1 = 3{,}1334 \cdot 10^{-4}$ iar în al doilea caz $S_2 = 1{,}0202 \cdot 10^{-4}$. Raportul celor două valori obținute $F = S_1/S_2 = 3{,}07$, încît F calculat astfel este mai mic decît valoarea variabilei F din tabele pentru $n - 2$ determinări și $P = 99\%$, care este de 5,82, ceea ce arată că între împrăștierea punctelor de pe cele două curbe de calibrare, prin metoda cu ditizonă și prin metoda SAA, nu există nici o deosebire semnificativă.

Tabelul 3, care prezintă datele experimentale obținute la dozarea plumbului prin cele două metode, confirmă cele spuse mai înainte. Au fost analizate 7 probe de benzină prin cele două metode.

Astfel dacă se ia în considerare primul rezultat, în care proba a fost diluată în proporție de 1:20 pentru ca extractul să se încadreze în domeniul curbelor de calibrare, la fotometrare s-au obținut următoarele valori medii: cu ditizonă $E = 0{,}540$, iar prin SAA, $E = 0{,}102$. În primul caz se pot obține trei valori și anume: 7,4028169; 7,4292582 și 7,3763247, astfel încît rezultatul mediu se poate exprima sub forma: $7{,}40 \pm 0{,}026 \pm 0{,}36\%$ sau altfel spus, rezultatul poate oscila între valorile 7,43 și 7,37, (toate valorile sînt în μg Pb).

În cazul metodei SAA cele trei valori sînt: 7,5120326; 7,643038 și 7,381026 rezultatul mediu fiind: $7{,}51 \pm 0{,}13 \pm 1{,}74\%$, putînd deci oscila între valorile 7,38 și 7,64. Înmulțind în ambele cazuri rezultatele cu 20 (diluția probei) se obțin prin cele două metode următoarele valori: 148 cu limitele între 148,6 și 147,4 și 150 cu limitele între 147,6 și 152. Din aceste date se poate observa imediat că diferența rezultată de numai 2 μg nu este semnificativă.

Același lucru se poate constata și în cazul celei de-a doua probe, unde diluția a fost de 1:50, înregistrîndu-se următoarele rezultate: $E = 0{,}460$ la care corespunde o valoare de: $6{,}39 \pm 0{,}026 \pm 0{,}42\%$, valorile limită fiind 6,27 și 6,33; prin SAA s-a obținut $E = 0{,}0870$ la care corespunde o valoare de: $6{,}39 \pm 0{,}13 \pm 2{,}049\%$, valorile limită fiind 6,26 și 6,52. Înmulțind cu 50 obținem valorile reale 315 μg Pb (313—316) și 320 μg Pb (313—326). Deoarece și în acest caz unde avem o diferență de 5 unități (absolută), ea este încă nesemnificativă, rezultatele pot fi considerate identice prin ambele metode.

Din tabel se constată că nu există diferențe semnificative pentru restul rezultatelor paralele, nemaifiind necesară o demonstrație ca mai înainte.

Concluzii

În concluzie se poate afirma cu certitudine că s-a elaborat un procedeu de lucru care să permită determinarea plumbului, în urme, din benzine folosind spectrofotometria de absorbție atomică, procedeu cu care se obțin rezultate similare cu cele obținute prin metoda cu ditizona, dar sînt înlăturate o serie de operații complicate cît și folosirea de reactivi suplimentari. Aceasta deoarece extractul acid se poate fotometra direct. De asemenea sînt evitate erorile care pot să apară foarte ușor în cazul metodei cu ditizonă, dacă *p*H-ul soluției de analizat diferă de cel al soluției-etalon.

Bibliografie

1. WEST M. H., MOLINA, J. E., YEAN, C. L. și DAVIS D. G., Anal. Chem. **51**, nr. 14, 1979, p. 2370.
2. SAKAMATO HAYAO și KAMADA Mosaakiva Kagashima Daigaku Rigakubu Kiyo Sugaku Butsurigaku Kagaku, 10, 1978, 33, nr. 12, p. 43
3. * * * Bunseki Kagaku, **27**, nr. 11, 1978, p. 680.
4. PACHUTA, D. C. și CLINE LOVE L. J., Anal. Chem. **52**, nr. 6, 1980, p. 444
5. VACKOVA, M. și ZEMBERYOVA, M. Hutn. Listy, 33, 1978 p. 890.
6. PUKAREV, S. și SHISLAV, P. V. Issled. V. Obl. Technol. 1977, p. 47
7. SEFFLOVA, A. și KOMAREK, J. Chem. Listy **74**, nr. 9, 1980, p. 971
8. * * * A.S.T.M. — D. 3116-72 Determinarea urmelor de plumb în benzine.
9. * * * A.S.T.M. — D. 3237-74 Determinarea plumbului în benzine prin absorbție atomică.
10. * * * A.S.T.M. — D. 2788-72 Determinarea urmelor de metale în benzine.
11. MĂNOIU, G. M., DUCA, A., MANOLIU, C. și KALMUȚCHI, G. Brevet R.S.R. 64109, 1975.

Intrat în redacție: 28. V. 1981.

NICULINA BOLD
AURELIA TUDOR

Determinarea spectrofotometrică a B(III) cu violet de pirocatehină

C.Z.543.42.062; 546. 27

Se prezintă o metodă simplă pentru determinarea spectrofotometrică a borului în soluție apoasă cu violet de pirocatehină. Reactivul propus permite determinarea borului respectînd legea Lambert — Beer între limitele 0,4 și 5,6 μg/cm³. Se prezintă condițiile optime de lucru și se tratează despre raportul stoechiometric, care este B:R = 1:1.

A simplified method for spectrophotometric determination of the boron in aqueous solution with pyrocatechol violet is presented. The proposed reagent allows the spectrophotometric determination of boron, observing the Lambert-Beer law within the 0.4—5.6 μg/cm³ limits. The paper reveals optimum working conditions and deals with the stoichiometric ratio which is B:R = 1:1.

Описывается простой метод спектрофотометрического определения бора в водном растворе с помощью реактива пирокатехин фиолетового. Предложеный реактив позволяет определить бор при соблюдении закона. Ламберта — Бира в пределах 0,4—5,6 микрограмм/см³. В работе представлены оптимальные условия работы и стойхиометрическое соотношение, Б : Р = 1:1.

În literatura de specialitate se recomandă pentru dozarea spectrofotometrică a borului o serie de reactivi organici, menționați de autori într-un articol anterior [1]. Majoritatea acestor reactivi necesită operarea în condiții strict controlate.

În această lucrare se prezintă un alt reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a borului în soluție apoasă și anume violetul de pirocatehină (VP).

Violetul de pirocatehină este o sulfonflaleină și face parte din clasa coloranților derivați ai trifenilmetanului.

Partea experimentală

Aparatura

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu un spectrofotometru Pye Unicam SP 500 Series 2, iar măsurătorile de *p*H cu un *p*H-metru Radelkis.

Reactivii folotiți

— acid boric p.a. Merck
— violet de pirocatehină p.a. Merck
— KH_2PO_4 p.a. Merck
— NaOH p.a. Merck
— veronal sodic p.a. Merck
— acid citric p.a. Reactivul
— alcool metilic p.a. Reactivul
— acid clorhidric p.a. Reactivul

Punerea în evidență a formării complecșilor

S-a ridicat spectrul soluției ce conține numai reactivul la *p*H 8,55 și spectrul soluției care conține atît reactiv cît și acid boric de asemenea la *p*H 8,55 și s-au comparat. S-a constatat o deplasare hipsocromă a maximelor punîndu-se astfel în evidență formarea complexului între acid boric și violetul de pirocatehină.

Spectrele de absorbție ale reactivului și complexului corespunzător cu acid boric sînt date în figura 1.

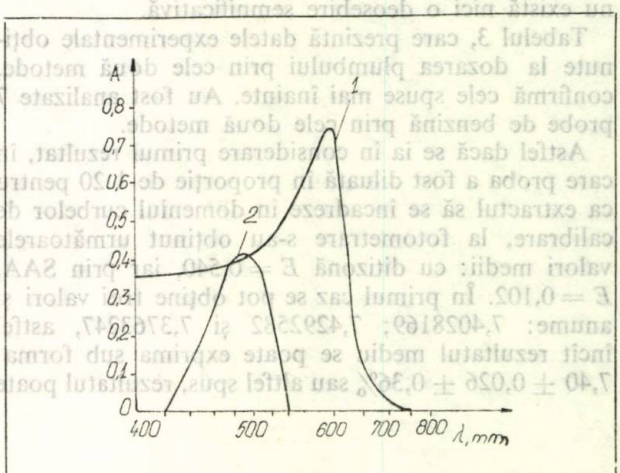


Fig. 1. Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă; spectrele de absorbție a complexului H_3BO_3 — violet de pirocatehină (curba 1) și reactivului violet de pirocatechină (curba 2).

Ing. NICULINA BOLD, Institutul de fizică și inginerie nucleară-București
Ing. AURELIA TUDOR, Institutul de reactori nucleari energetici-Pitești

Complexul acidului boric cu violet de pirocatehină prezintă absorbţie maximă la lungimea de undă de 492 nm, în timp ce reactivul singur prezintă un maxim la 600 nm.

Influenţa pH-ului

S-a urmărit influenţa *p*H-ului asupra amestecurilor de acid boric cu violet de pirocatehină la lungimea de undă de 492 nm.

Soluţiile-tampon utilizate au fost fosfat monopotasic acid cıtric şi veronal sodic acid clorhidric.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 2.

Se observă că domeniul de *p*H este 8,38—8,8. La valori ale *p*H-ului mai mari de 9,0, complexul devine instabil în timp.

S-a ales pentru lucru valoarea de *p*H = 8,40 şi un volum de soluţie-tampon de 1 cm³ la 25 cm³ probă.

Determinarea raportului de combinare

Raportul de combinare s-a determinat prin metoda variaţiilor continue [2] folosind soluţii izomolare de acid boric şi violet de pirocatehină ($2 \cdot 10^{-3}$ M) şi menţinînd *p*H-ul constant la valoarea de 8,40 prin utilizarea unei soluţii-tampon. Absorbţia maximă este la un raport al concentraţiei acid boric — violet de pirocatehină de 1:1; deci se formează un complex cu raportul de combinare de 1:1, aşa cum rezultă şi din figura 3.

Influenţa solvenţilor organici

S-a urmărit influenţa cîtorva solvenţi organici asupra absorbţiei complexului acid boric — violet de pirocatehină, folosind concentraţia de 40% (vol) solvent organic la un *p*H de 8,40 şi concentraţii ale reactanţilor de 8.10^{-4} M. Solvenţii organici utilizaţi au fost CH_3OH; C_2H_5OH; $(CH_3)_2CO$ şi *i*-C_3H_8-OH.

Spectrele complexului acid boric violet de pirocatehină în solvenţii organici menţionaţi sînt prezentate în figura 4, comparativ cu spectrul complexului în soluţie apoasă.

După cum se vede din figura 4 numai CH_3OH produce o creştere importantă a absorbţiei.

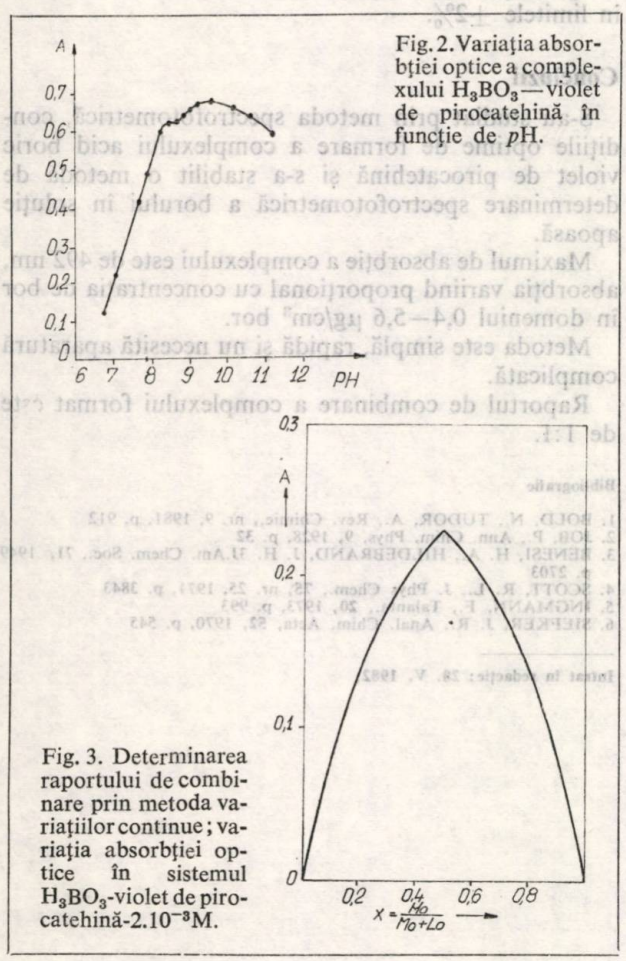


Fig. 2. Variaţia absorbţiei optice a complexului H_3BO_3—violet de pirocatehină în funcţie de *p*H.

Fig. 3. Determinarea raportului de combinare prin metoda variaţiilor continue; variaţia absorbţiei optice în sistemul H_3BO_3-violet de pirocatehină-2.10^{-3}M.

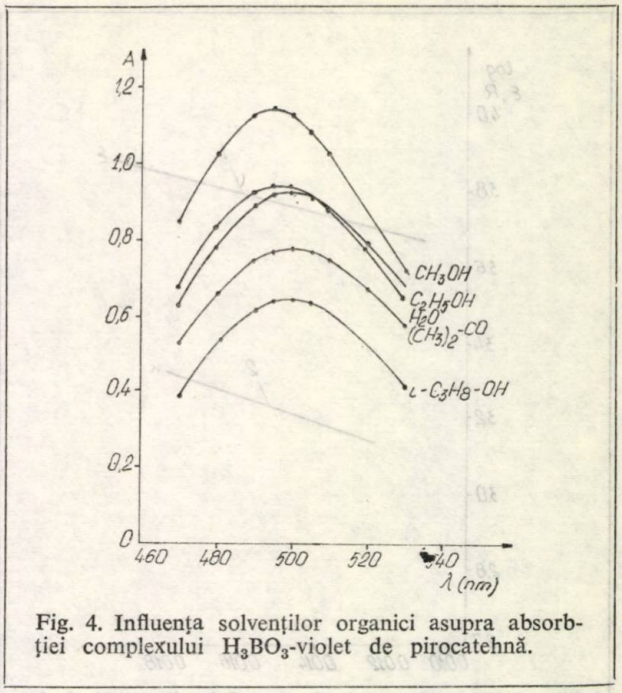


Fig. 4. Influenţa solvenţilor organici asupra absorbţiei complexului H_3BO_3-violet de pirocatehnă.

Stabilitatea în timp

Complexul acid boric — violet de pirocatehină prezintă un maxim de absorbţie la 492 nm, la această

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE STABILITATE ŞI COEFI IENŢILOR MOLARI DE EXTINCŢIE DETERMINATE PRIN DIFERITE METODE

Nr. crt.	Metoda	Complex H_3BO_3-Violet de pirocatehină	
		K	ε
1	Benesi-Hildebrand	1251	5060
2	Scott	1277	4680
3	Ingmann	1265	—
4	Siefker	1202	—

Tabelul 2

VARIAŢIA LOGARITMILOR CONSTANTELOR DE STABILITATE ŞI COEFICIENŢILOR MOLARI DE EXTINCŢIE CU CONCENTRAŢIA DE ALCOOL METILIC

Nr. crt.	Concentraţia de alcool, % val	1/D	Complex H_3BO_3-violet de pirocatehină	
			log K	log ε
1	0	0,01278	3,140	3,712
2	10	0,01342	3,160	3,736
3	20	0,01428	3,202	3,750
4	40	0,01640	3,285	3,809

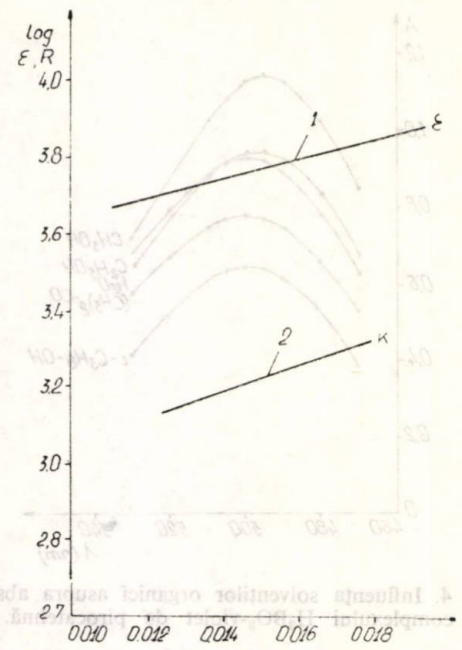


Fig. 5. Variaţia logaritmilor coeficienţilor molari de extincţie ai complexului H_3BO_3-violet de pirocatehină (curba *1*) şi a constantelor de stabilitate (curba *2*) cu constanta dielectrică a mediului.

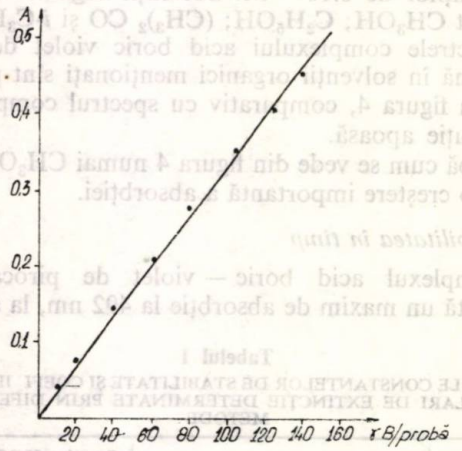


Fig. 6. Curba de etalonare a complexului H_3BO_3-violet de pirocatehină.

lungime de undă absorbţia menţinîndu-se stabilă timp de 4 ore după care începe să scadă.

Determinarea constantei aparente de stabilitate

Constanta de stabilitate a combinaţiei complexe acid boric-violet de pirocatehină s-a determinat prin metodele: Benesi-Hildebrand [3], Scott [4], Ingmann [5] şi Siefker [6].

Tăria ionică s-a menţinut constantă ($\mu = 0{,}4$) prin adăugarea unei soluţii de NaCl 1M.

Toate metodele utilizate au dat valori comparabile pentru coeficienţii molari de extincţie şi constantele condiţionale aparente de stabilitate (tabelul 1).

Avînd în vedere influenţa CH_3OH asupra absorbţiei complexului s-au calculat valorile ε şi K în medii mixte apă — alcool metilic, cu diferite concentraţii de alcool metilic (% vol.).

Se observă o dependenţă liniară a logaritmilor coeficienţilor molari de extincţie şi a constantelor aparente de stabilitate de inversul constantei dielectrice (figura 5 şi tabelul 2).

Metoda de analiză

Pentru determinarea spectrofotometrică a borului (0,4—5,6 μg/cm³ cu violet de pirocatehină se adaugă 1 ml soluţie apoasă VP (0,2%), 1 cm³ soluţie-tampon *p*H-8,4—8,8 şi se aduce la volum constant de 25 cm³ cu apă distilată; se măsoară absorbţia la 492 nm în cuve de 1 cm.

Curba de etalonare pentru determinarea spectrofotometrică a borului cu violet de pirocatehină este dată în figura 6.

Pentru a stabili influenţa altor ioni în determinarea borului prin metoda propusă, s-au preparat soluţii sintetice conţinînd cîte 100 γB şi diferiţi cationi. S-a stabilit că în determinarea a 100 γB cu violet de pirocatehină în soluţie apoasă nu jenează Li (500 γ) şi NH_4 (500 γ) în prezenţă de EDTA, Zn (200 γ), Mg (500 γ) şi Co (500 γ) în prezenţă de oxalat şi UO_2(500 γ) în prezenţă de citrat, erorile încadrîndu-se în limitele ±2%.

Concluzii

S-au studiat prin metoda spectrofotometrică, condiţiile optime de formare a complexului acid boric violet de pirocatehină şi s-a stabilit o metodă de determinare spectrofotometrică a borului în soluţie apoasă.

Maximul de absorbţie a complexului este de 492 nm, absorbţia variind proporţional cu concentraţia de bor în domeniul 0,4—5,6 μg/cm³ bor.

Metoda este simplă, rapidă şi nu necesită aparatură complicată.

Raportul de combinare a complexului format este de 1:1.

Bibliografie

1. BOLD, N., TUDOR, A., Rev. Chimie,, nr. 9, 1981, p. 912
2. JOB, P., Ann. Chim. Phys, 9, 1928, p. 32
3. BENESI, H. A., HILDEBRAND, J. H. 3J.Am. Chem. Soc., 71, 1949 p. 2703
4. SCOTT, R. L., J. Phys Chem., 75, nr. 25, 1971, p. 3843
5. INGMANN, F., Talanta., 20, 1973, p. 993
6. SIEFKER, J. R., Anal. Chim. Acta, 52, 1970, p. 545

Intrat în redacţie: 28. V. 1982.

ELENA MORARU
MIRELA CIOROMELA
TEODOR HODIȘAN

Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire

Separarea zaharurilor pe straturi impregnate

C.Z. 543.544

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la separarea unor zaharuri, folosind o nouă fază staționară indigenă (kieselgur) impregnată cu soluție de NaH_2PO_4 0,5 M și H_3BO_3 0,03 M. Rezultatele obținute comparativ cu silicagelul R, impregnat cu aceleași soluții, atestă posibilitatea folosirii acestuia în cromatografia pe strat subțire.

The results obtained at separating some saccharides by using a new indigenous stationary phase (kieselgur) impregnated with aqueous solutions of NaH_2PO_4 0,5 M and H_3BO_3 0,03 M. The results obtained were compared with the results from the silicagel R impregnated with the same aqueous solutions, they certify the posibility to use this support in thin layer chromatography.

В работе излагаются результаты, полученные при разделении некоторых сахаров с применением новой стационарной фазы собственного происхождения (кизельгур), пропитанной раствором NaH_2PO_4 0.5 M и H_3BO_3 0,03 M Сопоставление полученных данных с данными которые получаются на силикагеле P, пропитанном теми же растворами свидетельствуют о возможности применения новой фазы в тонкослойной хроматографии.

Kieselgurul indigen, propus ca o nouă fază staționară în cromatografia pe strat subțire, a fost testat [1, 2] ca atare la separarea unor clase diferite de substanțe: zaharuri și aminoacizi. În cazul testării acestuia pe zaharuri, rezultatele n-au fost prea concludente, de aceea s-a recurs la impregnarea suportului cu diverse soluții impregnante, în scopul obținerii unui grad de separare mai bun.

Pentru îmbunătățirea separărilor în cromatografia pe strat subțire se folosește adeseori impregnarea fazei staționare cu diferite soluții, ce pot fi: acizi, baze, săruri, agenți complexanți, schimbători de ioni etc. Agenții de impregnare trebuie încorporați în faza staționară, experiențele demonstrînd că acțiunea lor este micșorată dacă sînt introduși în faza mobilă.

Dintre agenții de impregnare utilizați în cazul zaharurilor cel mai frecvent s-au folosit următorii: acetatul de sodiu [3, 4], acidul boric [5—8], arsenitul de sodiu și boratul de sodiu [9, 10], azotatul de argint [11, 12], fosfatul de sodiu (soluție-tampon $pH = 8$) [13], bisulfitul de sodiu [14] etc.

În această lucrare, pentru separarea amestecului de zaharuri considerat, s-a utilizat ca fază staționară kieselgurul indigen, impregnat cu o soluție de fosfat monosodic 0,5 M și cu soluție de acid boric 0,03 M. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute pe silicagelul — R impregnat cu aceleași soluții.

Chim. ELENA MORARU, Institutul de chimie, Cluj-Napoca; dr. chim. TEODOR HODIȘAN, Facultatea de tehnologie chimică, Cluj-Napoca. MIRELA CIOROMELA, studentă, Facultatea de tehnologie chimică, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

S-a luat în studiu un amestec de zaharuri, format din următorii componenți: galactoză, zaharoză, maltoză, fructoză, rafinoză, glucoză și lactoză, din care s-au preparat soluții de concentrație 0,02 M. Plăcile acoperite cu un strat de fază staționară de 0,25 mm au fost imersate în soluțiile impregnante amintite, după care s-au lăsat să se usuce la temperatura camerei timp de 24 ore.

Eluțiile s-au efectuat în două sisteme de fază mobilă diferite: (a) alcool *n*-propilic—apă—cloroform (6:2:1 v/v) și (b) alcool *n*-butilic—acetonă—apă (4:5:1 v/v).

Pentru detecția componenților s-a utilizat [15] sistemul: anilină—alcool etilic—acid fosforic—benzen (0,1: 20:1:75 v/v). După eluție și uscare, plăcile se pulverizează cu acest reactiv și se păstrează apoi la etuvă timp de 5 min, la o temperatură de 120—140°C.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute pe cele două faze staționare ce se compară (kieselgur indigen și silicagel-R) impregnate cu soluție de fosfat monosodic (NaH_2PO_4) 0,5 M, în sistemul de fază mobilă (a) sînt redate în tabelul 1, din a cărui analiză se constată că, indiferent de faza staționară folosită, impregnarea cu această soluție duce la rezultate foarte slabe. Mult mai bune rezultate se obțin la impregnarea cu acid boric 0,03 M (tabelul 2), utilizînd același sistem de

Tabelul 1

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR-R, IMPREGNATE CU SOLUŢIE DE NaH_2PO_4 0,5 M, ÎN SISTEMUL DE FAZĂ MOBILĂ: ALCOOL n-PROPILIC—APĂ—CLOROFORM (6:2:1 v/v.)

Nr. crt.	Compusul	Silicagel-R impregnat cu NaH_2PO_4 0,5 M			Kieselgur-R impregnat cu NaH_2PO_4 0,5 M		
		Număr de developări			Număr de developări		
		1	2	3	1	2	3
1	Galactoză	13	16	20	8	16	29
2	Zaharoză	16	17	22	12	19	30
3	Maltoză	16	18	22	12	17	28
4	Fructoză	18	23	27	15	20	36
5	Rafinoză	15	16	18	11	12	23
6	Glucoză	19	22	25	15	21	37
7	Lactoză	15	18	19	8	15	25

Tabelul 2

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR-R, IMPREGNATE CU SOLUŢIE DE H_3BO_3 0,03 M, ÎN SISTEMUL DE FAZĂ MOBILĂ: ALCOOL N-PROPILIC—APĂ—CLOROFORM (6:2:1 v/v)

Nr. crt.	Compusul	Silicagel-R impregnat cu H_3BO_3 0,03 M			Kieselgur-R impregnat cu H_3BO_3 0,03 M		
		Număr de developări			Număr de developări		
		1	2	3	1	2	3
1	Galactoză	24	48	62	46	61	72
2	Zaharoză	25	49	65	48	65	82
3	Maltoză	20	43	55	40	56	66
4	Fructoză	31	41	53	42	60	78
5	Rafinoză	10	29	37	29	44	61
6	Glucoză	29	54	65	54	69	87
7	Lactoză	12	36	44	24	43	54

Tabelul 3

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR-R, IMPREGNATE CU SOLUŢIE DE NaH_2PO_4 0,5 M ÎN SISTEMUL DE FAZĂ MOBILĂ: ALCOOL N-BUTILIC—ACETONĂ—APĂ (4:5:1 v/v).

Nr. crt.	Compusul	Silicagel-R impregnat cu NaH_2PO_4 0,5 M		Kieselgur-R impregnat cu NaH_2PO_4 0,5 M	
		număr de developări		număr de developări	
		1	2	1	2
1	Galactoză	8	10	8	25
2	Zaharoză	10	12	7	20
3	Maltoză	6	8	6	14
4	Fructoză	15	20	12	36
5	Rafinoză	0	0	0	0
6	Glucoză	9	12	10	23
7	Lactoză	0	2	0	6

Tabelul 4

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR-R, IMPREGNATE CU SOLUŢIE DE H_3BO_3 0,03M ÎN SISTEMUL DE FAZĂ MOBILĂ: ALCOOL-*n*-BUTILIC ACETONĂ—APĂ (4:5:1 v/v).

Nr. crt.	Compusul	Silicagel-R impregnat cu H_3BO_3 0,03 M		Kieselgur-R impregnat cu H_3BO_3 0,03 M	
		număr de developări		număr de developări	
		1	2	1	2
1	Galactoză	31	52	37	56
2	Zaharoză	37	59	45	66
3	Maltoză	29	48	58	72
4	Fructoză	18	40	35	50
5	Rafinoză	10	32	11	19
6	Glucoză	40	67	58	77
7	Lactoză	16	37	16	25

fază mobilă. În acest caz se constată că în cazul kieselgurului se obţine un grad de separare mai avansat decît în cazul silicagelului-R, zonele fiind mult mai compacte. De altfel, datorită compactităţii zonelor, se poate considera că două zone apropiate sînt separate satisfăcător cînd diferenţa de $h.R_f$. -uri ce apare în tabele este de circa 7—8 unităţi. Pentru obţinerea unei separări satisfăcătoare s-a recurs în ambele cazuri la o eluţie triplă (evident unidimensională).

În cel de al doilea sistem de fază mobilă: alcool *n*-butilic—acetonă—apă (4:5:1 v/v), rezultatele sînt redate în tabelele 3 şi 4, din care se constată că în cazul utilizării kieselgurului se obţin separări satisfăcătoare, chiar dacă se utilizează numai două eluţii succesive. Şi în cazul silicagelului puterea de separare creşte utilizînd acest sistem de fază mobilă.

În concluzie, se poate afirma că kieselgurul indigen, propus ca o nouă fază staţionară în cromatografia pe strat subţire, impregnat cu diferite soluţii poate conduce la rezultate satisfăcătoare în separarea zaharurilor, dacă se folosesc sisteme adecvate de fază mobilă.

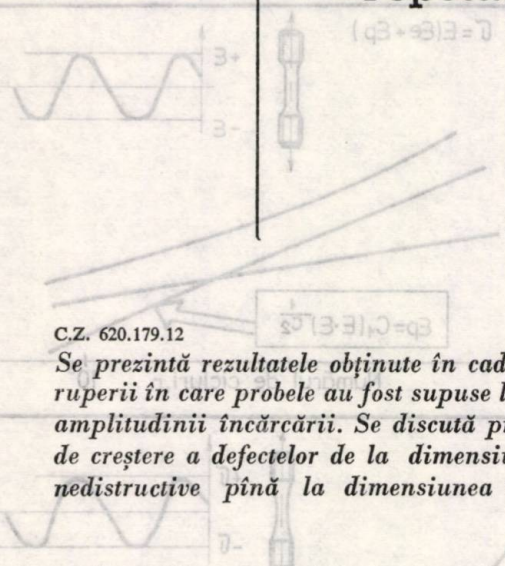
Bibliografie

1. HODIŞAN T., MORARU E., SÂRBU C., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 26, nr. 2, 1981, p. 57.
2. MORARU E., HODIŞAN T., SÂRBU C., Rev. Chim., (Bucureşti) 1981, (sub tipar).
3. STHAL E., KALTENBACH U., J. Chromatog., 5, 1961, p. 351.
4. TORE J. P., J. Chromatog., 12, 1963, p. 413.
5. PATUSKA G., Z. Analyt. Chem., 179, 1961, p. 427.
6. GRUNDSCHOBER F., PREY V., Monatsh. Chem., 92, 1961, p. 1290; J. G. KIRCHINER, „Thin-Layer Chromatography", 1967, p. 356.
7. LATO, BRUNELLI B., CIUFFINI G., J. Chromatog., 34, 1968, p.26.
8. PREY V., BERBALK H., KRAUSZ M., Mikrochim. Acta, 1961, p. 968.
9. RINK M., HERMANN S., J. Chromatog., 12, 1963, p. 415.
10. JACIN H., MISHKIN A. R., J. Chromatog., 18, 1965, p. 170.
11. MORRIS L. J., Chem. Ind., 1962, p. 1238.
12. BARRETT C. B., DALLAS ÜM. S. J., PADLEY F. B., Chem. Ind 1962, p. 1050.
13. RAGAZZI E., VERONESE G., Farmaco (Pavia), ed. Prat., 18, 1963, p. 152.
14. ADACHI S., J. Chromatog. 17, 1965, p. 295.
15. MARAIS J. P., J. Chromatog., 27, 1967, p. 321.

Inrtat în redacţie: 8. IX. 1981

MIHAI TEODORESCU

Propagarea ruperii prin solicitări repetate într-un oțel de recipiente



C.Z. 620.179.12

Se prezintă rezultatele obținute în cadrul unor încercări de mecanica ruperii în care probele au fost supuse la solicitări repetate cu controlul amplitudinii încărcării. Se discută pragul de nepropagare și viteza de creștere a defectelor de la dimensiunea detectabilă prin controale nedistructive pînă la dimensiunea critică.

The results obtained within several fracture mechanics tests during which samples were subjected to repeated stress by monitoring the loading amplitude are presented. The non—propagation threshold and the cracking-nate from the traceable size, up to the critical size, by nondestructive testing, are discussed.

Излагаются результаты, полученные в опытах по механике разрыва, в которых образцы подвергались повторным усилиям при контроле амплитуды нагрузки. Обсуждается порог не распространения и скорость роста дефектов до ощутимой величины с использованием неразрушающего контроля до критической величины.

Efectul sarcinilor variabile asupra comportării de durată a unei structuri portante poate fi avut în vedere în raport cu una dintre următoarele situații limită [1]: ruperea prin fisurare la oboseală, atingerea unei lungimi sau adîncimi-limită a fisurii de oboseală sau neinițierea, respectiv nepropagarea unor fisuri de oboseală (fig. 1).

Codurile sau normativele de calcul se referă aproape în exclusivitate la analiza ruperii prin fisurare la oboseală [2, 5]. Calculul de verificare urmărește limitarea tensiunilor maxime la nivelul tensiunilor admisibile, stabilite prin aplicarea unor coeficienți de siguranță în raport cu rezistența de rupere obținută în încercări de oboseală axială pe epruvete netede. Limitele acestei metode de analiză rezultă din dificultatea interpretării stărilor de solicitare din zonele unor concentratori puternici, precum și din aprecierea globală a duratei de viață (tip da/nu), deși, în mod evident, aceasta corespunde unui proces evolutiv.

O examinare mai analitică a procesului de rupere prin oboseală este posibilă prin aplicarea metodelor mecanicii ruperii. Așa cum este acceptat de majoritatea specialiștilor [3, 4], amplitudinea variației factorului de intensitate a tensiunilor joacă un rol hotărîtor atît în inițierea, cît și în propagarea cu o anumită viteză a fisurilor de oboseală.

Lucrarea își propune să prezinte unele rezultate obținute în încercări de laborator pentru caracterizarea procesului de propagare a fisurilor de oboseală în table groase dintr-un oțel de construcție din clasa de rezistență 510 N/mm².

1. Lucrări experimentale

Lucrările s-au efectuat pe table din oțel de tip R 52, groase de 45 mm, conform STAS 2883—80. Principalele caracteristici mecanice ale materialului au fost: limita de curgere $R_c = 410$ N/mm², temperatura de tranziție $T_{KV_{27}} = -30$°C, temperatura de ductilitate nulă $NDT = -26$°C, tenacitatea la rupere $K_{IC} = 1150$ Nmm$^{-3/2}$ la -196°C și $K_C = 3115$ Nmm$^{-3/2}$ la $+20$°C, pe epruvete CT 25.

S-au executat încercări de oboseală în sistemul de încărcare, cu controlul amplitudinii forței, folosind epruvete compacte de tracțiune tip CT 25, conform STAS 9760—74. Metodica de încercare a fost descrisă în lucrarea [6].

Rezultatele obținute se prezintă în diagrama din figura 2. Vitezele de fisurare da/dn s-au determinat prin raportarea creșterilor lungimii fisurii la numărul de cicli aferent. Valorile factorului de intensitate a tensiunii s-au calculat pentru lungimea medie de fisură în fiecare etapă de măsurare, amplitudinea forței de încărcare $F_{max} - F_{min}$ fiind constantă pe totată durata încercării. Pentru comparație, în aceeași diagramă au fost înscrise unele date din literatură referitoare la oțeluri din aceeași clasă [3, 4].

Dr. ing. MIHAI TEODORESCU, Institutul de cercetări metalurgice-București.

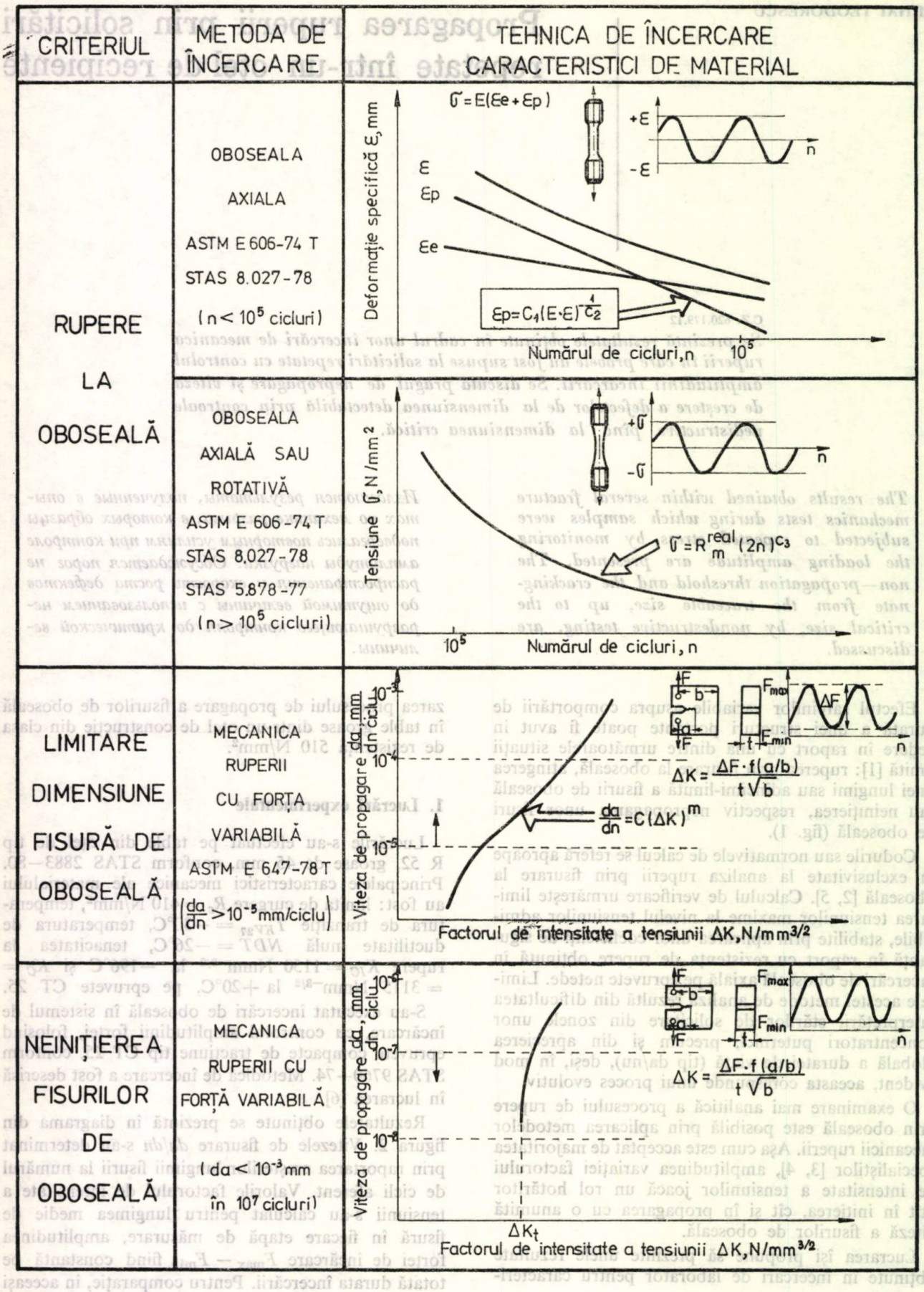


Fig. 1. Criterii de proiectare a structurilor portante supuse solicitărilor variabile.

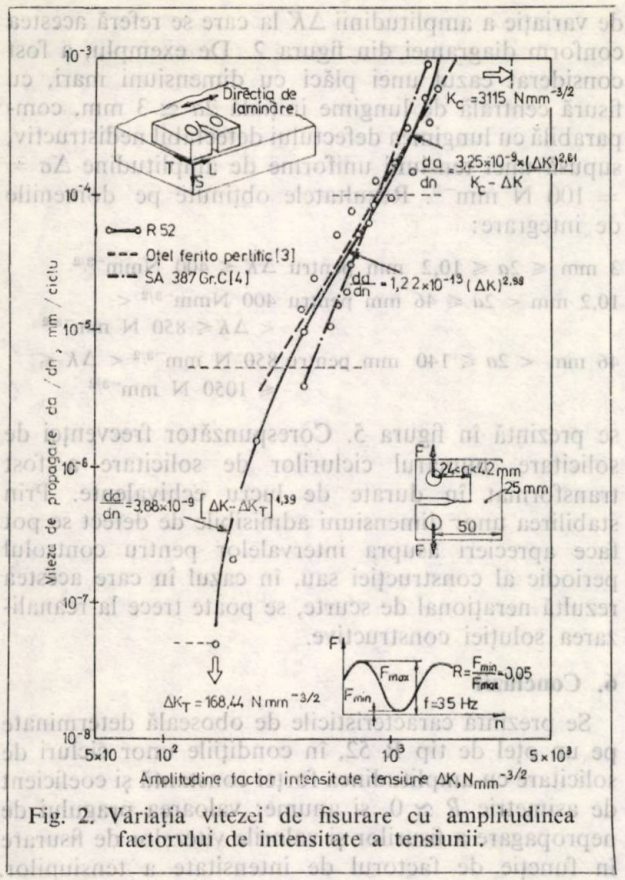


Fig. 2. Variația vitezei de fisurare cu amplitudinea factorului de intensitate a tensiunii.

2. Pragul de nepropagare a fisurilor de oboseală

După cum se observă din figura 2, la valori ale vitezei de fisurare sub 10^{-6} mm/ciclu, se înregistrează o scădere pronunțată a vitezei de fisurare cu valoarea factorului de intensitate a tensiunii ΔK. Sub un anumit nivel de solicitare, viteza de fisurare coboară sub 5×10^{-8} mm/ciclu (0,05 mm pentru 10^{-6} cicli), adică poate fi considerată ca nulă din punctul de vedere al aplicațiilor inginerești. Valoarea corespunzătoare a amplitudinii factorului de intensitate a tensiunii, numită prag de nepropagare, este în cazul oțelului analizat $\Delta K_T = 168,44$ N mm$^{-3/2}$.

Unele cazuri practice în care se înregistrează solicitări sub nivelul pragului de nepropagare a fisurilor sînt ilustrate în figura 3. Au fost luate în considerare lungimi de defect de 2—10 mm, amplitudinile corespunzătoare ale tensiunilor rezultînd de 30—105 Nmm^{-2}.

Modelarea curbei vitezei de propagare pentru viteze de propagare foarte mici: $5\times10^{-8} < da/dn < 5\times10^{-6}$ s-a propus să se facă printr-o relație de tipul [7]:

$$\frac{da}{dn} = C(\Delta K - \Delta K_T)^m.$$

În cazul oțelului analizat, pentru un coeficient de asimetrie al ciclului de solicitare $0 < R < 0,05$ s-a obținut relația:

$$\frac{da}{dn} = 3,88 \times 10^{-9}(\Delta K - \Delta K_T)^{1,39},$$

cu un coeficient de corelare $r^2 = 0,96$.

3. Propagarea stabilă a fisurilor de oboseală

La viteze de fisurare $da/dn > 10^{-6}$ mm/ciclu, se înregistrează o creștere continuă a vitezei de fisurare cu amplitudinea factorului de intensitate a tensiunii. Dintre legile propuse pentru modelarea procesului de fisurare în această fază cea mai cunoscută este de forma [8]:

$$\frac{da}{dn} = C\Delta K^m.$$

Pentru oțelul analizat, relația respectivă este:

$$\frac{da}{dn} = 1,225 \times 10^{-13} \times \Delta K^{2,98},$$

cu un coeficient de corelare $r^2 = 0,94$ pentru $5\times10^{-6} < da/dn < 10^{-4}$.

4. Propagarea accelerată a ruperii

La viteze de fisurare $da/dn > 10^{-4}$ mm/ciclu, creșterile lungimii fisurii devin importante. Relațiile de

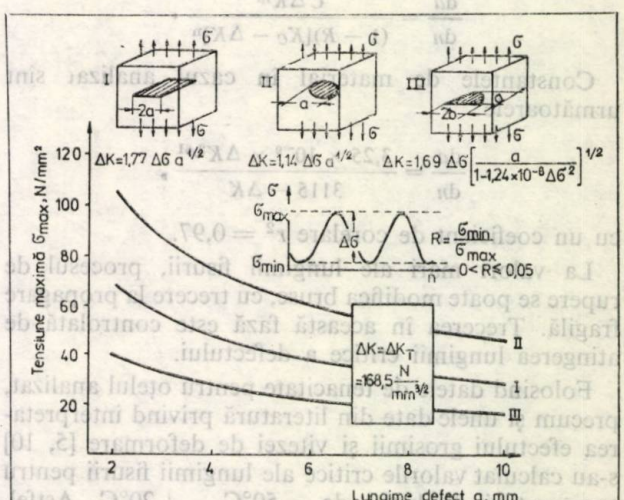


Fig. 3. Legătura între tensiunea maximă și lungimea de defect pentru un factor de intensitate de tensiune $\Delta K_T = 168,5$ N/mm$^{3/2}$

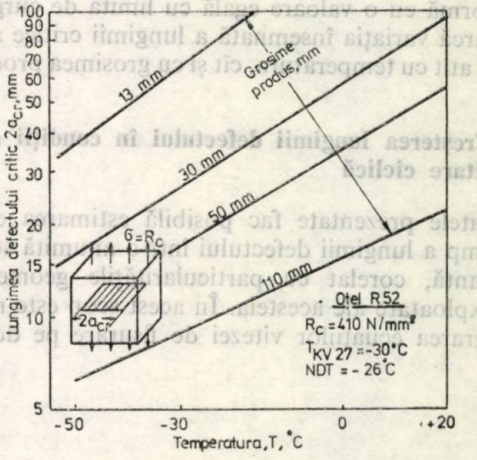


Fig. 4. Lungimea defectului critic la o tensiune egală cu limita de curgere în funcție de grosimea produsului și temperatură.

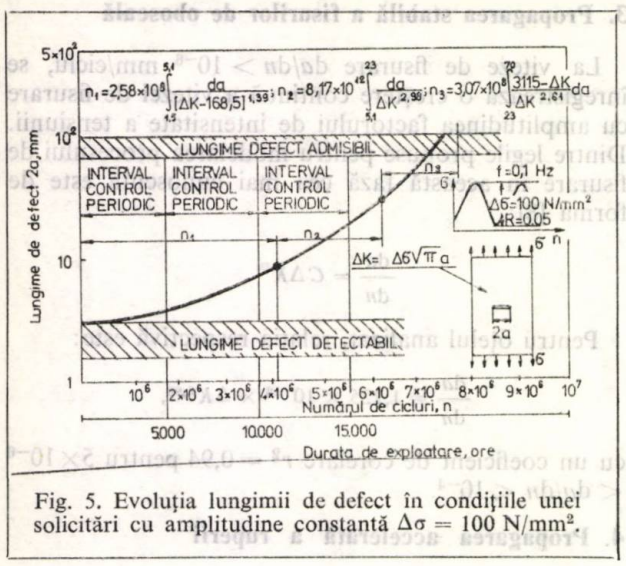


Fig. 5. Evoluția lungimii de defect în condițiile unei solicitări cu amplitudine constantă $\Delta\sigma = 100$ N/mm^2.

modelare a curbei din figura 2 sînt de tipul [9]:

$$\frac{da}{dn} = \frac{C\Delta K^m}{(1-R)[K_C - \Delta K]^n}.$$

Constantele de material în cazul analizat sînt următoarele:

$$\frac{da}{dn} = \frac{3{,}25 \times 10^{-9} \times \Delta K^{2{,}61}}{3115 - \Delta K},$$

cu un coeficient de corelare $r^2 = 0{,}97$.

La valori mari ale lungimii fisurii, procesul de rupere se poate modifica brusc, cu trecere la propagare fragilă. Trecerea în această fază este controlată de atingerea lungimii critice a defectului.

Folosind datele de tenacitate pentru oțelul analizat, precum și unele date din literatură privind interpretarea efectului grosimii și vitezei de deformare [5, 10] s-au calculat valorile critice ale lungimii fisurii pentru temperaturi de lucru de $-50°C \ldots +20°C$. Astfel, în figura 4 se prezintă rezultatele obținute în cazul unor produse cu grosimi de 13, 30, 50 și 110 mm, în ipoteza unei plăci cu dimensiuni mari, cu fisură străpunsă de lungime $2a_c$, încărcată cu o tensiune uniformă cu o valoare egală cu limita de curgere. Se remarcă variația însemnată a lungimii critice a defectului atît cu temperatura, cît și cu grosimea produsului.

5. Creșterea lungimii defectului în condiții de solicitare ciclică

Datele prezentate fac posibilă estimarea evoluției în timp a lungimii defectului într-o anumită structură portantă, corelat cu particularitățile geometrice și de exploatare ale acesteia. În acest scop este necesară integrarea ecuațiilor vitezei de fisurare pe domeniile de variație a amplitudinii ΔK la care se referă acestea conform diagramei din figura 2. De exemplu, a fost considerat cazul unei plăci cu dimensiuni mari, cu fisură centrală de lungime inițială $2a \simeq 3$ mm, comparabilă cu lungimea defectului detectabil nedistructiv, supusă unei tensiuni uniforme de amplitudine $\Delta\sigma = 100$ N mm^{-2}. Rezultatele obținute pe domeniile de integrare:

3 mm $\leqslant 2a \leqslant$ 10,2 mm pentru $\Delta K \leqslant 400$ Nmm$^{-3/2}$

10,2 mm $< 2a \leqslant$ 46 mm pentru 400 Nmm$^{-3/2} < \Delta K \leqslant 850$ N mm$^{-3/2}$

46 mm $< 2a \leqslant$ 140 mm pentru 850 N mm$^{-3/2} < \Delta K \leqslant 1050$ N mm$^{-3/2}$

se prezintă în figura 5. Corespunzător frecvenței de solicitare, numărul ciclurilor de solicitare a fost transformat în durate de lucru echivalente. Prin stabilirea unor dimensiuni admisibile de defect se pot face aprecieri asupra intervalelor pentru controlul periodic al construcției sau, în cazul în care acestea rezultă nerațional de scurte, se poate trece la reanalizarea soluției constructive.

6. Concluzii

Se prezintă caracteristicile de oboseală determinate pe un oțel de tip R 52, în condițiile unor cicluri de solicitare cu amplitudinea forței constantă și coeficient de asimetrie $R \simeq 0$, și anume: valoarea pragului de nepropagare a fisurilor și valorile vitezelor de fisurare în funcție de factorul de intensitate a tensiunilor.

Se prezintă un exemplu de aplicare a rezultatelor obținute pentru aprecierea creșterii dimensiunii fisurii într-o structură portantă și, respectiv, pentru precizarea intervalelor de control periodic în limitele unei lungimi de defect admisibile.

Caracterul analitic al conceptelor de proiectare bazate pe noile caracteristici de material oferă disponibilități suplimentare de creștere a fiabilității structurilor portante comparativ cu metodele convenționale de proiectare, fapt care atestă perspectiva metodelor respective.

Bibliografie

1. TEODORESCU, M., LAȘCU-SIMION, N., GHEORGHE, A., IRIMESCU, R. Utilizarea datelor de oboseală în domeniul proiectării. Comunicare la Sesiunea științifică ICEM, 1981.
2. MUSCAN, A., CIOLOCA, A. Prescripții speciale de calcul pentru proiectarea recipientelor stabile sub presiune, I.I.T.P.I.C. 1981.
3. BARSOM, J. M. Welding Research Council Bull. 194. New York, 1971.
4. JAMES, L. A. Welding Journal Research Suppl. 56, nr. 12, 1977, p. 386
5. • • • ASME Boiler and Pressure Vessel Code ANSI/ASME Section III, Div. 1 Ed. 1980.
6. IRIMESCU, R. B. Cercetări privind propagarea ruperii prin oboseală în oțelurile sudabile de consctrucție. Comunicare la Sesiunea științifică ICEM, 1981.
7. LUCAS, K. s.a.: Eng. Fracture Mechanics 8, 1976, p. 621.
8. PARIS, P. ș.a.: Journal of Basic Engineering ASME Ser. D, 85, nr. 3, 1963, p. 528
9. FORMAN R. G. ș.a.: Journal of Basic Engineering ASME Ser, D, 89. 1967, p. 459
10. SANZ, G. Revue de Métallurgie 7, 1980.

Intrat în redacție: 20. III. 1982.

scurte comunicări

MIQUEL PARAIRA

Detecția ionilor de cupru (II) în fază solidă pe parcursul reacției solid—topitură, în prezență de uree

Una dintre cele mai cunoscute reacții de identificare a ionului de cupru (II) ține seamă de proprietatea acestuia de a forma cu amoniacul în soluție apoasă un ion complex de mare stabilitate, ionul tetraaminocupric, de culoare albastru-închis.

În 1839, Kane [1] a arătat că sărurile de cupru (II) reacționînd cu amoniacul produc un compus albastru, care reține amoniacul chiar încălzit la 150°C. Nu a fost sigur dacă compoziția pe care a determinat-o, $3CuO.6H_2O\ 4NH_3$, corespundea sau nu unui singur produs bine definit.

În 1900, Dawson și Mac Crae [2] admit existența hidroxidului diaminocupric, fără prea multe dovezi, la aceleași concluzii ajungînd și Bonsdorfff [3] prin studii conductometrice asupra soluțiilor amoniacale de $Ca(OH)_2$. Totuși, dacă concentrația amoniacului crește, se formează complexul $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, izolabil sub forma unor cristale albastre. Soluția amoniacală a complexului este denumită licoarea lui Schweizer și, după cum se știe, dizolvă celuloza și unii derivați ai acesteia.

În 1913, Bhaduri [4] propune sinteza acestui complex tratînd soluția amoniacală de hidroxid de cupru (II) cu cantitatea corespunzătoare de sare de amoniu. Prin măsurători crioscopice, Reychler [5] în 1895, a arătat că în astfel de soluții metalul se găsește practic numai ca ion complex.

Astăzi se cunosc ioni complecși cu formula generală $Cu(NH_3)_n^{2+}$, valoarea lui n, după cum a arătat Peters, [5], în 1928, putînd atinge cifra 18, dar cel mai frecvent el are valorile 4 și 6.

Ionul complex tetraaminocupric, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, a fost utilizat pentru determinarea analitică a cuprului (II) de către diverși cercetători, cum ar fi: Bjerum [7] Rosemblatt [8], Nasanen [9], Stabrowski [10] și Fyfe [11]. În același mod, școala rusă, una dintre școlile cele mai importante în studiul reacțiilor în fază solidă, în particular Isakov[12], a propus detecția ionului cupric în probe solide prin reacția cu NH_4Cl și a oxidului de calciu prin metoda „triturării prafurilor".

MIQUEL PARAIRA, Școala superioară de ingineri de telecomunicație. Universitatea politehnică-Barcelona, Spania.

Partea experimentală

a. *Materiale și reactanți*

S-au utilizat clorură de sodiu, sulfat de cupru (II), clorură de cupru (II), oxid cupric, minereuri de cupru, uree și nacelă.

b. *Prepararea probelor solide*

S-au preparat diferite probe conținînd compusul de cupru (II), diluat cu clorură de sodiu, conținînd între 0,5 și 50% în greutate ionul cupric. Probele studiate au fost:

1) sulfat de cupru (II)/clorură de sodiu;

2) oxid de cupru (II)/clorură de sodiu;

3) clorură de cupru (II)/clorură de sodiu, precum și minereuri, ca: azurit, malachit și cuprit, de compoziții diferite.

c. *Tehnica încercărilor*

Se plasează în nacelă 10 mg din proba care urmează să fie studiată și 10 mg uree. Se încălzește ușor cu flacăra unui bec Bunsen pînă la topirea ureei. Culoarea albastră indică prezența cuprului (II) în probă.

Dacă se analizează un mineral, acesta se triturează într-un mojar, se iau 10 mg.

Tabelul 1

DETERMINĂRI PE PROBE DE $CuSO_4/NaCl$

Proba	$CuSO_4$, %	Cu^{2+} %	Reacție
1	50	20	pozitivă
2	30	12	pozitivă
3	10	4	pozitivă
4	5	2	pozitivă
5	1	0,4	limită

Tabelul 2

DETERMINĂRI PE PROBE DE $CuCl_2/NaCl$

Proba	$CuCl_2$, %	Cu^{2+}, %	Reacție
1	50	23,6	pozitivă
2	30	14,1	pozitivă
3	10	4,72	pozitivă
4	5	2,36	pozitivă
5	1	0,47	limită

din acesta și se aplică același procedeu cu cel descris.

În tabelele alăturate se indică rezultatele obținute în analiza diferitelor eșantioane solide.

Rezultate bune au fost obținute și cu probe de azurit, malachit și minereuri de cuprit de diferite proveniențe. În toate cazurile s-a obținut o reacție clar pozitivă.

Tabelul 3

DETERMINĂRI PE PROBE DE CuO/NaCl

Proba	CuO, %	Cu^{2+}, %	Reacție
1	50	39,93	pozitivă
2	30	23,96	pozitivă
3	10	7,95	pozitivă
4	5	3,99	pozitivă
5	1	0,79	limită

Sensibilitatea încercării

Sensibilitatea încercării corespunde gramelor de cupru detectabile.

În experiențele descrise proba conținea 10 mg, iar cantitatea de cupru a avut drept procentaje extreme 0,4 și 0,8%, ceea ce corespunde la sensibilități de:

$$S_1 = 10^{-2}g \cdot 4 \cdot 10^{-3}g\ Cu/g = 4 \cdot 10^{-5}g = 40\gamma$$

$$S_2 = 10^{-2}g \cdot 8 \cdot 10^{-3}g\ Cu/g = 8 \cdot 10^{-5}g = 80\gamma$$

adică sensibilitățile pentru ionul de cupru sînt de 40γ la 80γ.

Concluzii

Din rezultatele prezentate se poate concluzia că proba dă rezultate satisfăcătoare atît cu eșantioane solide naturale, cît și cu amestecuri artificiale care conțin Cu^{2+}, ceea ce face ca metoda să fie interesantă pentru detecția ionului de Cu (II) în minereuri. Sărurile de Ni^{2+} și Ni^{2+} interferă în determinare. Determinarea dă rezultat negativ cu compușii de cupru pentru care produsul de solubilitate este jos, cum ar fi ferocianura sau sulfura. Metoda propusă poate, însă, servi ca o metodă alternativă a celei propuse de Isakov pentru detecția ionului de cupru (II) în probe solide.

Intrat în redacție: 17. X. 1981

VLADIMIR VINOKUROV, CONSTANTIN IONESCU

Aspecte privind transalchilarea toluenului în prezența fenolului

Deși reacția de disproporționare a compușilor aromatici, în special a derivaților metilici ai benzenului, este una dintre cele mai cunoscute reacții, cercetările din acest domeniu prezintă totuși un deosebit interes teoretic și practic.

Toluenul obținut prin reformarea benzinei este numai parțial folosit ca materie primă petrochimică, de exemplu în procesul de hidrodezalchilare.

În ultimul timp a apărut o serie de lucrări [1,2], privind întrebuințările polimetilbenzenilor ca agenți de alchilare. Din acest punct de vedere, un interes deosebit îl prezintă metilarea fenolului pentru obținerea crezolilor și a xilenolilor, mult mai valoroși, întrebuințați în sinteza materialelor plastice, a aditivilor antioxidanți, a medicamentelor etc. În această lucrare s-au studiat aspecte ale reacțiilor de transalchilare a toluenului în prezența fenolului pe catalizator de Pt cu funcție acidă, în scopul evidențierii posibilităților de întrebuințare a toluenului ca materie primă pentru sinteza simultană a benzenului și crezolilor.

Tabelul 1

INFLUENȚA FENOLULUI ȘI A HIDROGENULUI ASUPRA CONVERSIEI REACTANȚILOR ÎN TRANSALCHILARE

(temperatura = 400°C; viteza volumară = 1,1 h^{-1})

Nr. crt.	Reactanți	Raport molar	Presiune, at	Conversia toluenului, %	Conversia fenolului, %
1	Toluen	—	1,0	1,2	—
2	*Toluen/H_2	1/10	10,0	4,8	—
3	Toluen/fenol	1/0,03	1,0	0,7	5,1
4	Toluen/H_2/fenol	1/10/0,03	10	0,8	2,5
		1/10/0,3	10	4,9	3,8
		1/10/1	10	8,0	5,4

* Conversia totală a toluenului — 26,41% (4,8% — transalchilare, 8,96% hidrodezalchilare, 12,45% — hidrogenare).

Tabelul 2

TRANSALCHILAREA TOLUENULUI ÎN PREZENȚA HIDROGENULUI ȘI A FENOLULUI

(temperatura = 400°C; viteza volumară = 1,1 h^{-1})

Nr. crt.	Reactanți	Raport molar	Presiune, atm	Compoziția produselor, % gr										
				ciclohexan	metil-ciclo-hexan	benzen	toluen	xileni		trimetil-benzen	fenol	crezoli		xilenoli 2,6
								o	*m+p*			*o*	*m+p*	
1	Toluen	—	1,0	—	—	0,40	99,05	0,55	urme	—	—	—	—	—
2	Toluen/H_2	1/10	10,0	10,27	13,25	1,20	71,65	1,45	1,31	0,87	—	—	—	—
3	Toluen/fenol	1/0,03	1,0	—	—	0,35	96,7	0,25	urme	—	2,55	0,05	—	0,10
4	Toluen/H_2/fenol	1/10/0,03	10,0	1,95	6,30	urme	89,6	0,50	0,05	0,05	1,55	0,05	0,05	0,10
5*	Toluen/H_2/fenol	1/10/0,5	10,0	8,52**	urme	8,16	57,33	0,25	0,25	urme	18,56	1,25	0,7	4,98

* t = 450°C.
** din care 2,52 este metilciclopentan

Partea experimentală

Pentru studiul transalchilării toluenului s-a folosit o instalație-pilot de laborator (Twin reactor unit), care a fost modificată pentru asigurarea variației volumului zonei de reacție.

Pentru analize cromatografice s-a folosit un cromatograf CROMATRON GCHF 18.3—4 (R.D.G.), cu detector de ionizare în flacără.

Pentru analiza probelor lichide s-a folosit o coloană cromatografică cu lungimea de 2,5 m și diametrul interior de 4 mm. Faza staționară a fost uleiul siliconic Apiezon L. (15% gr.), depus pe Cromosorb N-AW 60—80 mesh. Debitul de gaz purtător (azot) a fost de 30 ml/min. Catalizatorul folosit a fost cel de reformare bifuncțional H 24—40 Houdry, care se compune din 0,5% Pt pe Al_2O_3 (97,5%), fracțiunea granulometrică: 0,25—0,5 mm. Suprafața specifică (BET), 200 m^2/g.

Rezultate și interpretarea lor

În scopul clarificării influenței fenolului asupra vitezei de reacție și a compoziției produselor obținute, s-a studiat transalchilarea toluenului pur și a amestecurilor acestuia cu diferite concentrații de fenol, la presiune atmosferică, precum și sub presiune de hidrogen, în intervalul de temperatură 200—500°C.

Datele experimentale obținute (tabelele 1 și 2) arată că la temperaturi de pînă la 400°C și la presiune atmosferică, principala transformare a toluenului pur este transalchilarea, fapt susținut de formarea în cantități echivalente a benzenului și xilenilor. La 400°C și viteza volumară de 1,1 h^{-1}, conversia toluenului nu depășește 1,2%.

La efectuarea procesului în prezența hidrogenului, se constată accelerarea remarcabilă a reacției de disproporționare: astfel, la presiunea hidrogenului de 10 atm, viteza de reacție crește de 4 ori. Activitatea promotoare a hidrogenului, în cazul de față, este așteptată și ea poate fi explicată prin faptul că de pe suprafața catalizatorului sînt dislocate produsele de reacție de către gaze, acestea adsorbindu-se mai puternic; efectul hidrogenant al său conduce la o schimbare a polarităților, determinînd o mai rapidă eliberare a centrilor activi.

Rolul hidrogenului în acest proces este evident la temperaturi în jurul valorii de 400°C, cînd are loc o intensificare a reacțiilor de hidrogenare și hidrodezalchilare. Astfel, în condițiile de temperatură de 400°C viteză volumară, exprimată față de toluenul lichid, de 1,1 h^{-1}, raport molar H_2/ toluen — 10/1 și presiunea de 10 atm, s-a obținut o conversie a toluenului în produse specifice reacțiilor menționate (tabelul 2).

La temperaturi de 300°C, s-au observat (tabelul 3) o scădere a reacțiilor de transalchilare și o creștere a reacțiilor de hidrogenare, ceea ce concordă cu influența temperaturii asupra echilibrului termodinamic.

Adaosul de fenol (tabelul 1), în cantitate de pînă la 0,03 mol/mol toluen, în absența hidrogenului nu are o influență sensibilă față de conversia toluenului, care rămîne practic la același nivel (0,7% față de 1,2% fără fenol). Totuși, transformarea toluenului are loc în acest caz după un mecanism diferit, determinat de prezența fenolului, care

Dr. ing. VLADIMIR VINOKUROV, Institutul pentru industria petrochimică și prelucrarea gazelor „I. Gubrin" — Moscova.
Prof. dr. ing. CONSTANTIN IONESCU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești. Facultatea de tehnologia și chimizarea petrolului și gazelor.

Tabelul 3

REZULTATE LA TRANSALCHILAREA TOLUENULUI ÎN PREZENȚA HIDROGENULUI

(toluen/fenol/H_2 = 1/0,5/10; P = 10 at; viteza volumară = 1,1 h^{-1})

Compoziția, % gr.	Temperatura, °C			
	300	400	450	500
Metilciclopentan	3,16	5,28	2,52	0,88
Ciclohexan	17,09	11,73	6,00	3,60
Benzen	—	0,80	8,16	7,22
Metilciclohexan	19,78	1,11	urme	urme
Toluen	48,9	61,32	57,33	58,26
o-Xilen	—	0,46	0,25	0,10
p + *m* — Xileni	—	0,57	0,25	0,35
Trimetilbenzeni	—	0,16	—	—
Fenol	11,07	16,54	18,56	22,27
o-Crezol	—	0,33	1,25	0,92
m + *p* — Crezoli	—	0,49	0,70	1,71
Xilenoli	—	1,15	4,98	3,69

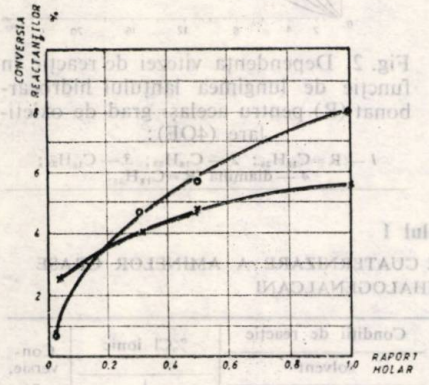


Fig. 1. Conversia reactanților în funcție de raportul molar fenol/toluen; T = = 400°C; P = 10 at.; ω = 1,1 h^{-1}; toluen: H_2 = 1:10 (molar).:
o—toluen; *x*—fenol.

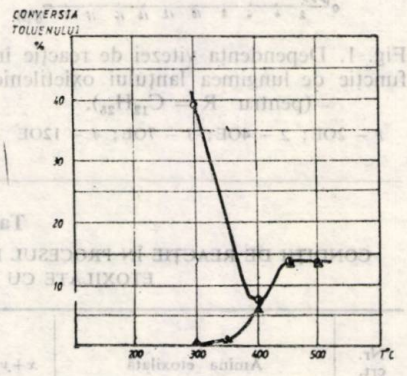
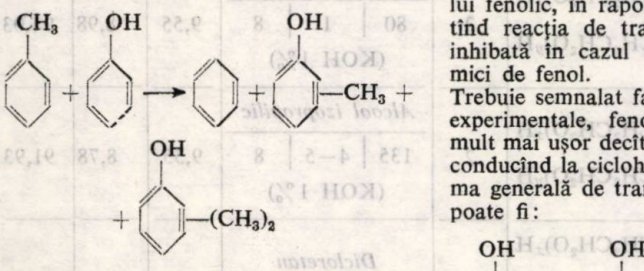


Fig. 2. Conversia toluenului în funcție de temperatură: toluen: fenol: hidrogen = 1:0,5:10 (molar); ω = 1,1 h^{-1}; P = = 10 at:
o — conversie totală; Δ-conversie în transalchilare

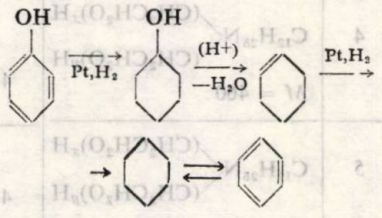
conduce la reacții de disproporționare între toluen și fenol, cu formare de benzen, crezoli și xilenoli, potrivit schemei:



Cînd reacția are loc în prezența fenolului și a hidrogenului, se constată o modificare a distribuției produselor de reacție și o scădere a conversiei (0,8 față de 4,5%).

Așa cum se vede din tabelele 1 și 2, la cantitatea de 0,03 mol/mol (fenol/toluen), în prezența hidrogenului, se manifestă un efect de blocare completă a acțiunii promotoare a hidrogenului atît în reacția de transalchilare, cît și în cea de hidrodezalchilare, prin inhibarea ruperii hemolitice a legăturii C—C din toluen. Creșterea concentrației fenolului în prezența hidrogenului (fig. 1) reliefează același mecanism de reacție discutat anterior, conducînd însă la o creștere a conversiei. Se remarcă faptul că, odată cu creșterea cantității de fenol, se manifestă pregnant caracterul donor al ciclului fenolic, în raport cu toluenul, facilitînd reacția de transalchilare, care era inhibată în cazul unor cantități foarte mici de fenol.

Trebuie semnalat faptul că, în condițiile experimentale, fenolul se hidrogenează mult mai ușor decît toluenul (fig. 2 și 3), conducînd la ciclohexan și benzen. Schema generală de transformare a fenolului poate fi:



În intervalul de temperatură cercetat, cu excepția apei, nu au mai fost detectate alte produse intermediare ale acestei reacții (doar la 200°C au fost detectate urme de ciclohexanol). ceea ce confirmă conversia totală a acestor compuși pe catalizatori metalici cu centre acide. O influență deosebită asupra mersului reacției și a raportului produselor de hidrogenare și transalchilare o are temperatura procesului. Așa cum rezultă din figurile 2 și 3, la temperaturi de pînă la 300°C, are loc numai hidrogenarea fenolului și a toluenului, ceea ce duce la formarea de ciclohexan și, respectiv, de metilciclohexan. În afară de aceasta, în condițiile respective, au loc reacții de izomerizare a ciclohexanului la metilciclopentan. Creșterea temperaturii determină mărirea ponderii reacției de transalchilare, aceasta corelîndu-se pe deplin cu termodinamica acestor reacții (tabelul 3).

Conversia maximă a reactanților în produse de transalchilare se produce la 450°C (fig. 2 și 3) și ea reprezintă 16,2 și 13,5% pentru fenol și, respectiv, pentru toluen. Ridicarea în continuare a temperaturii nu mai are o influență sensibilă asupra vitezei procesului și duce la o oarecare scădere a conversiei (15,3 și, respectiv, 12,7%, la 500°C), influențate de condiții termodinamice.

Concluzii

1. Conversia maximă a reactanților în produse finite (benzen, ciclohexan, *o*-crezol, 2,6-xilen) a fost realizată la temperatura de 450°C, presiunea de H_2—1,0 atm, raport molar toluen/fenol/hidrogen = 1/0,5/10 și viteza volumară față de toluenul lichid 1,1 h^{-1} și reprezintă 13,5% pentru toluen și 16,2% pentru fenol.

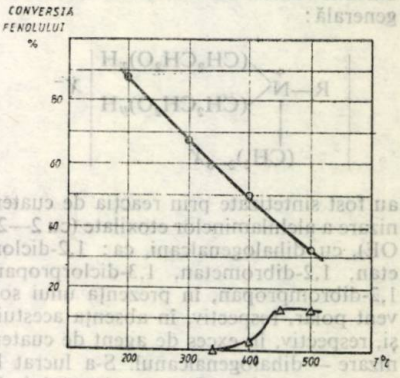


Fig. 3. Conversia fenolului în funcție de temperatură; toluen: fenol: hidrogen = 1:0,5:10 (molar); ω = 1,1 h^{-1}; P = = 10 at.:
o — conversie totală; Δ-conversie în transalchilare.

2. Reacțiile de bază la temperaturi de 400—500°C și presiunea hidrogenului de 10 at. sînt: disproporționarea dintre toluen și fenol și hidrogenarea fenolului în ciclohexan și benzen.

3. Pe baza datelor experimentale s-a constatat că prezența fenolului influențează decisiv direcția transformărilor catalitice ale toluenului în prezența H_2 pe catalizator de Pt — bifuncțional, inhibînd reacțiile de hidrodezalchilare și disproporționare a toluenului.

În aceste condiții 91,5% din toluenul transformat în produse de transalchilare, se consumă în reacție împreună cu fenolul și numai 8,5% se transformă în izomeri ai xilenului.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. 3518317, 1970.
2. VDOVȚOVA, E. A. ș.a., Brevet. U.R.S.S., 692825, 1978.

Intrat în redacție: 4.VI.1982

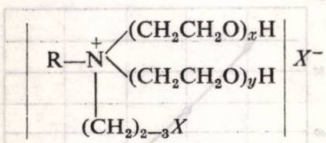
STELIANA CREȚU, GEORGETA POPESCU, MARIETA BALCAN, ANGELA LUPU

Săruri cuaternare de amoniu pe bază de alchilamine etoxilate cuaternizate

În literatura de specialitate este menționată obținerea diferitelor săruri cuaternare de amoniu (cloruri, sulfați, metilsulfat etc.) pe bază de amine inferioare și amine grase etoxilate, obținute în reacția de cuaternizare a acestora cu clorură de metil, sulfat de dimetil etc. [1—4]. Aceste tenside reprezintă o clasă relativ nouă de substanțe cu proprietăți tensioactive, antistatice, emoliente, biocide, inhibitoare de coroziune etc.

În scopul lărgirii gamei de săruri cuaternare de amoniu pe bază de materii prime din țară s-au sintetizat, după un procedeu original [3—4] noi halogenuri de alchil (C_{12-18}), halogenalchilen (C_{2-3}) dipolietoxiamoniu cu lanțurile polioxialchilenice legate direct la atomul de azot cuaternar și în care gradul de etoxilare variază de la 2 la 24 [4].

Sărurile cuaternare de amoniu cu formula generală:



au fost sintetizate prin reacția de cuaternizare a alchilaminelor etoxilate (cu 2—24 OE), cu dihalogenalcani, ca: 1,2-dicloretan, 1,2-dibrometan, 1,3-diclorpropan, 1,2-dibrompropan, în prezența unui solvent polar, respectiv, în absența acestuia și, respectiv, în exces de agent de cuaternizare — dihalogenalcanul. S-a lucrat la temperatura de reflux a solventului, în sistem deschis, sau la temperaturi cuprinse în intervalul 135—155°C și la o presiune de 4—5 at, în atmosferă de gaz inert (azot). În tabelul 1., pentru exemplificare, sînt indicate cîteva dintre aminele etoxilate care au fost cuaternizate, condițiile de reacție, gradul de conversie în funcție de condițiile de reacție și de structura aminei etoxilate. În reacția de cuaternizare s-au utilizat mono- și diamine grase polietoxilate sintetizate de autori [5], în prezență de KOH. Prezența KOH (1%) în amina etoxilată favorizează reacția de cuaternizare cu dihalogenalcani, în sensul creșterii vitezei de reacție.

Din comparația vitezelor de reacție în cazul cuaternizării aminelor cu diferite grade de etoxilare (fig. 1) se remarcă o scădere a vitezei de reacție cu creșterea gradului de etoxilare al materiei prime conținînd același radical alchil ($C_{12}H_{25}$, de exemplu).

Comparînd vitezele reacțiilor de cuaternizare a alchilaminelor cu același grad de etoxilare, dar cu radicali alchil diferiți, se remarcă, după cum era de așteptat, o scădere a vitezei de reacție cu creșterea lanțului alchilic (fig. 2).

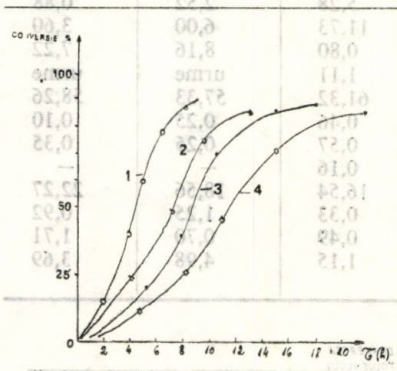


Fig. 1. Dependența vitezei de reacție în funcție de lungimea lanțului oxietilenic (pentru $R = C_{12}H_{25}$).

1 — 2OE; *2* — 4OE; *3* — 7OE; *4* — 12OE

În cazul cuaternizării diaminelor se observă o scădere a vitezei de reacție în comparație cu monoaminele, pentru

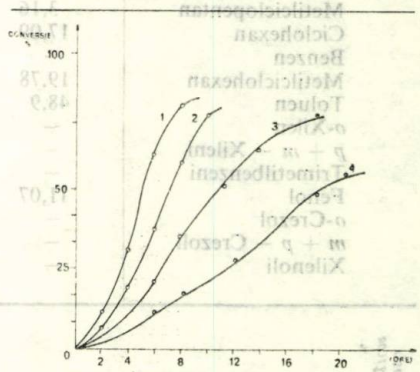


Fig. 2. Dependența vitezei de reacție în funcție de lungimea lanțului hidrocarbonat (R) pentru același grad de oxietilare (4OE):

1 — $R = C_{12}H_{25}$; *2* — $C_{18}H_{33}$; *3* — $C_{18}H_{35}$; *4* — diamina $R = C_{18}H_{35}$.

Tabelul 1

CONDIȚII DE REACȚIE ÎN PROCESUL DE CUATERNIZARE A AMINELOR GRASE ETOXILATE CU DIHALOGENALCANI

Nr. crt.	Amina etoxilată	$x+y$	Condiții de reacție: solvent: T, °C	P, at	τ_h	%Cl ionic: teoretic	găsit	Conversie, %
1	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$, $M = 273$	2	*Dicloretan* 80	1	9 (KOH 1%)	9,55	8,9	93,19
2	$C_{12}H_{25}N$ ($(CH_2CH_2O)_xH$, $(CH_2CH_2O)_yH$)	2	*Alcool izopropilic* 80	1	8 (KOH 1%)	9,55	8,98	94,03
3	$C_{12}H_{25}N$ ($(CH_2CH_2O)_xH$, $(CH_2CH_2O)_yH$)	2	*Alcool izopropilic* 135	4—5	8 (KOH 1%)	9,55	8,78	91,93
4	$C_{12}H_{25}N$ ($(CH_2CH_2O)_xH$, $(CH_2CH_2O)_yH$), $M = 460$	4	*Dicloretan* 80	1	10	7,71	6,7	87,0
5	$C_{12}H_{25}N$ ($(CH_2CH_2O)_xH$, $(CH_2CH_2O)_yH$), $M = 361$	4	*Dicloretan* 135	4—5	8 (KOH 1%)	7,71	7,1	92,20
6	$C_{12}H_{25}H$ ($(CH_2CH_2O)_xH$, $(CH_2CH_2O)_yH$), $M = 491$	7	*Alcool izopropilic* 80	1	6	6,18	1,6	25,88
			(KOH 1%)		8	6,18	2,7	43,68
					10	6,18	4,8	77,66
					15	6,18	5,9	95,46

Conf. dr. ing. STELIANA CREȚU, Academia de Studii Economice-București. Facultatea economia industriei.

Dr. chim. GEORGETA POPESCU și chim. MARIETA BALCAN, ICECHIM-București.

Dr. ing. chim. ANGELA LUPU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

același radical alchil și același grad de oxietilare (fig. 2).
Conducerea procesului de cuaternizare în sistem închis, în mediu de azot, la temperaturi cuprinse între 135 și 155°C, se realizează cu conversii mai ridicate și timpi de reacție mai mici decît la temperaturi de 80—90°C, în sistem deschis și în prezență de azot.
Sărurile cuaternare de amoniu obținute au fost purificate prin distilare la vid, pentru îndepărtarea componentelor nereacționate, și prin distilare moleculară și au fost analizate în vederea caracterizării. Structura produselor sintetizate este confirmată de analiza elementară, analiza cantitativă Cl-ionic și Cl-organic, cît și sare cuaternară de amoniu ($HClO_4$). Spectrele în IR pun în evidență prezența legăturii C—Cl, de la substituentul azotului cuaternar. Toate tensidele se prezintă sub formă de lichid uleios, de culoare galben — brun (în funcție de structura materiei prime), sînt solubile în apă, spumează ușor (D_{sp} = 0,075 — 0,08), prezintă pH = 7—8, 2, reduc substanțial tensiunea superficială (fig. 3). Tensidele sintetizate prezintă termostabilitate 92—99% pînă la temperaturi de 220°C.
Proprietățile tensioactive ale sărurilor cuaternare de amoniu sintetizate au fost puse în evidență prin studierea comportării lor în soluții apoase, la diferite concentrații ale tensidei. Determinarea tensiunii superficiale s-a efectuat prin metoda inelului și prin metoda volumului sau a greutății picăturii, în condiții de temperatură strict constante.

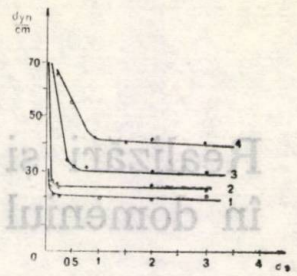


Fig. 3. Izoterme ale tensiunii superficiale pentru tensida cu R = $C_{12}H_{25}$: *1* — 2OE; *2* — 4OE; *3* — 7OE; *4* — 12OE.

Concentrația critică micelară care caracterizează trecerea soluției reale în soluție coloidală a fost determinată pentru fiecare sare cuaternară de amoniu atît din izotermele tensiunii superficiale și curbele de variație a conductibilității specifice, cît și prin metoda spectrofotometrică, în prezență de diazometilbenzen. Valorile C_{cm} obținute prin metodele menționate sînt net apropiate.
Scăderea tensiunii superficiale determinată de prezența tensidelor studiate este pronunțată doar în domeniul concentrațiilor scăzute de substanță tensioactivă, practic pînă în domeniul C_{cm} specifice pentru fiecare tensidă în parte. De aceea, din punctul de vedere al valorii de utilizare a acestor tenside, C_{cm} poate să dea unele indicații cu privire la concentrația optimă de tensidă ce trebuie utilizată în anumite procese industriale (de preparație textilă, finisaj textil etc).

Concluzii

1. S-au sintetizat, după un procedeu original, noi săruri cuaternare de amoniu: halogenuri de alchil (C_{12}—$_{18}$), halogenalchilendipolietoxiamoniu, în condiții de temperatură și presiune moderate, din materii prime indigene și s-au stabilit condițiile optime de sinteză.
2. Datorită structurii lor, în funcție de natura radicalilor de la atomul de azot cuaternar, de lungimea lanțului etoxilat, de anion (Cl, Br) noile tenside sintetizate prezintă în mod diferențiat proprietăți tensioactive, antistatice, emoliente efecte de inhibare a coroziunii și o deosebită capacitate de hidrofilizare a unor materiale anorganice fin măcinate.
3. Tensidele sintetizate își găsesc un domeniu larg de utilizări ca auxiliari de prelucrare (în industria textilă, a materialelor plastice), ca inhibitori de coroziune, agenți de hidrofilizare etc.

Bibliografie

1. * * * Brevete S.U.A. 3580735, 1971; 3118000 1964; 311788, 1964.
2. * * * Brevet Elveția 544181, 1973.
3. * * * Brevet R.S.R. 77117. 1978.
4. CREȚU, S., POPESCU, G., ANGHEL, D., BALCAN, M., LUPU, A., Al II-lea Congres național de chimie, sept. 1981. Poster 22, Secțiunea chimie organică.
5. LUPU, A., DRIMUȘ, I., BLAGA, A., VLAD, A., Rev. Chim. **28**, nr. 3, 1977, p. 223.

Intrat în redacție: 27.IV.1982

*

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. B. Boron. Supplement Volume 2. Elemental Boron. Boron Carbides. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. B. Bor. Volumul suplimentar 2. Bor elementar. Carburi de bor.** Springer Verlag, Berlin, 1981,

În cadrul acțiunii de completare a Tratatului Gmelin de chimie anorganică, borului i s-a acordat o atenție deosebită. Volumul de bază, apărut în anul 1926, sintetiza literatura publicată pînă în anul 1925. Acestuia i s-a adăugat „Volumul suplimentar 1", apărut în anul 1954, în care era recenzată literatura publicată pînă în anul 1949. A urmat apoi o serie de 20 de volume sub titlul „Borverbindungen 1—20" în care se tratau compușii borului descriși în literatură. Și această serie a fost suplimentată cu încă trei volume, sub titlul „First Supplement Vol. 1—3".
În acest volum se reia seria veche de suplimente, sub titlul „Volum suplimentar 2", completînd tratarea borului ca element. Publicat integral în limba engleză, volumul reflectă punctul de vedere al editorilor, care au hotărît să adopte definitiv această limbă, pentru a face tratatul accesibil unui cerc mai larg de cititori și specialiști. Autorii volumului sînt profesorii E. Amberger de la Universitatea din München și W. Stumpf de la Institutul Gmelin din Frankfurt.
În primul capitol se tratează borul elementar și se discută diferitele metode de preparare (prin reducerea triclorurii de bor cu hidrogen și cu metale, prin piroliza halogenurilor și hidrurilor de bor, prin reducerea compușilor bor-oxigen cu metale și prin alte metode). Se prezintă metodele de obținere a borului solid prin depunere chimică sau fizică din fază de vapori, precum și procedee de obținere a unor forme polimorfe specifice. Sînt discutate apoi structurile diferitelor forme poliforme (bor α și β romboedric, α și β tetragonal etc.), determinate prin difracție de raze X. Aceste structuri sînt unice, prin faptul că sînt constituite din agregate polinucleare poliedrice (de exemplu icosaedrice) unite în rețele tridimensionale. O altă particularitate este determinată de prezența unor goluri în rețea, care pot fi ocupate de alte elemente (metale și nemetale), rezultînd faze nestoichiometrice. Sînt expuse apoi prioritățile fizice ale borului elementar (proprietăți mecanice, termice, electrice, magnetice, optice) și cele chimice (reacții cu hidrogen, halogenuri, oxigen, sulf, azot, metale). Capitolul se încheie cu aplicațiile borului elementar, în electronică, tehnica radarului, obținerea materialelor compozite cu proprietăți speciale etc.
Partea a doua a volumului este dedicată compușilor binari ai borului cu carbonul (carburi de bor). Principalele carburi identificate au compozițiile $B_{13}C_3$, $B_{13}C_2$, $B_{13}C_2$, $B_{12}C_2$, $B_{50}C_2$, $B_{50}CB_{48}C_3$ și B_8C. Sistemul bor-carbon, care s-a bucurat de multă atenție în literatură, este discutat în detaliu și sînt examinate critic diagramele de faze propuse de diferiți autori. Sînt apoi prezentate diagrame ternare ale unor sisteme ce conțin bor, carbon și încă un element, apoi sînt discutate carburile de bor individuale. Pentru fiecare se prezintă metodele de obținere, structura, proprietățile fizice și chimice. Se remarcă punctele de topire înalte (refractaritatea) ale carburilor de bor. Un capitol interesant este cel în care se discută aplicațiile carburii de bor tehnice B_4C, în tehnologia nucleară, producerea materialelor abrazive, în blindaje, rezistori, izolatori, electrozi, termoelemente, fibre termorezistente, material de umplere pentru fibre ranforsate, modificarea superficială a aliajelor etc.
Acest volum reprezintă o valoroasă sursă documentară pentru cercetătorii care studiază chimia și tehnologia borului elementar și aplicațiile lui. Lucrarea este o sinteză a literaturii la zi, bogat ilustrată, de reală utilitate.

I. HAIDUC

B. A. DOLGOPLOSK

Realizări și perspective în domeniul sintezei cauciucurilor

Problemele sintezei cauciucurilor sînt determinate în momentul de față de găsirea metodelor de obținere a unor produse diversificate atît pentru consumul de mare tonaj, cît și pentru destinații specifice. Autorul analizează atît realizările cît și perspectivele în domeniul sintezei cauciucurilor.

1. Cauciucurile de mare tonaj

Aceste cauciucuri, destinate în special confecționării anvelopelor și unei game diversificate de produse tehnice din cauciuc, trebuie să posede un complex de proprietăți importante care să determine posibilitatea folosirii lor în vulcanizate.

a. Se cunoaște că la o temperatură determinată, caracteristică fiecărui tip de macromoleculă, flexibilitatea termică a segmentelor macromoleculei devine atît de limitată, încît materialul trece din starea flexibil-elastică în starea sticloasă (temperatura de vitrifiere a materialului — t_g). Cu cît este mai flexibilă catena macromoleculară, cu atît este mai scăzută valoarea temperaturii de vitrifiere. Cauciucurile se caracterizează prin valori scăzute ale t_g, ceea ce asigură păstrarea proprietăților elastice la temperaturi suficient de scăzute.

b. În procesul de deformare a vulcanizatelor, o parte relativ scăzută a energiei mecanice totale se consumă sub forma frecării interne și se transformă în căldură (pierderi mecanice). Cu cît este mai flexibilă catena macromoleculară, cu atît este mai elastic materialul, cu atît sînt mai mici pierderile mecanice.

c. În ceea ce privește vulcanizatele, acestea trebuie să posede un complex superior de proprietăți mecanice într-un domeniu larg de temperaturi, o distribuție optimă a maselor moleculare ale polimerului și valori corespunzătoare ale caracteristicilor de coeziune și adezivitate, care, toate la un loc, trebuie să permită prelucrarea polimerului și confecționarea diferitelor produse, folosind agregatele specifice industriei de prelucrare a cauciucurilor.

Toate aceste proprietăți sînt determinate în mare măsură de natura unităților structurale ale catenei macromoleculare și de omogenitatea structurală a acesteia. În tabelul 1 este ilustrată interdependența dintre structura unităților de bază și unele proprietăți ale polimerilor.

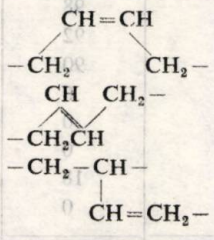
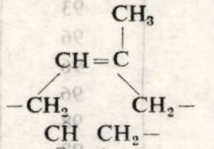
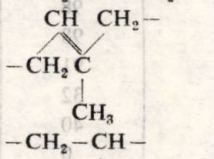
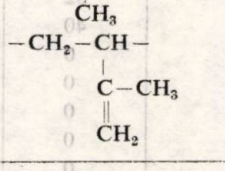
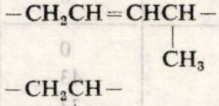
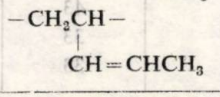
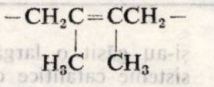
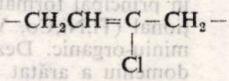
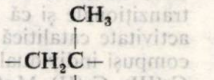
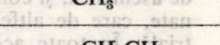
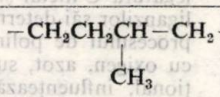
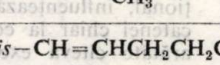
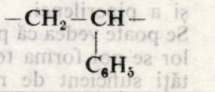
Cele mai scăzute valori ale temperaturii de vitrifiere sînt caracteristice *cis*-polipentenamerului (—114°) și 1,4-polibutadienei (—108°). Pentru homopolimeri temperatura de vitrifiere crește cu numărul grupărilor funcționale ale monomerului și cu polaritatea lor. În cazul poliizobutilenei însă, existența a două grupe metilice la un atom de carbon, mărește flexibilitatea catenei, ceea ce probabil este determinat de creșterea lungimii legăturii C — C în catena principală. Existența în catena polimeră a dublelor legături conduce la scăderea t_g în timp ce grupele vinilice laterale sînt mai polare și măresc t_g. Din această cauză hidrogenarea 1,4-polibutadienei conduce la creșterea t_g, iar a 1,2-polibutadienei la scăderea t_g (t_g pentru poli-α-butenă este de aproximativ —45° față de —5° pentru 1,2-polibutadienă). În cazul copolimerilor cu distribuție statistică a comonomerilor în catena polimeră, temperatura de vitrifiere poate fi calculată prin regula aditivității în funcție de compoziția molară. Valoarea mai ridicată a t_g pentru 1,4-polipropilenă față de 1,4-poliizopren se corelează foarte bine cu temperatura de fierbere mai ridicată a piperilenei. Trebuie remarcat că în toate cazurile studiate nu există diferențe între t_g a izomerilor *cis* și *trans* ai polimerilor. De regulă însă, *trans*-polimerii, formează cristale cu temperatura de topire mai ridicată. Valorile ridicate ale rezistențelor la rupere pentru vulcanizatele fără negru de fum, se pot obține numai dacă în condițiile de deformare acestea cristalizează. Astfel, vulcanizatele fără negru de fum pe bază de cauciuc natural au valori ridicate ale rezistenței la rupere chiar la 100—150°C în timp ce, în cazul *cis*-polibutadienei, doar sub —25°C. În felul acesta se poate explica rezistența la rupere relativ ridicată a vulcanizatelor fără negru de fum, pe bază de *trans*-polipentenamer, policloropren și alte cauciucuri. Alegerea dienelor în calitate de monomeri pentru sinteza cauciucurilor de mare tonaj, a fost determinată, în principal, de tendința chimiștilor de a copia structura cauciucului natural. Progresul în acest domeniu a fost strîns legat de dezvoltarea concepțiilor privind cataliza proceselor de polimerizare. Folosirea în calitate de monomer a 2,3-dimetilbutadienei, a fost o încercare nefundamentată de sinteză industrială a unui cauciuc, întrucît vulcanizatele pierdeau proprietățile elastice deja la 0°. Prima instalație de mare capacitate pentru obținerea cauciucului sintetic a avut la bază procedeul lui S.V. Lebedev de polimerizare anionică a butadienei cu sodiu sau potasiu. Polimerul obținut se caracteriza prin conținut aproximativ egal de unități 1,4-*trans* și 1,2 (t_g = —60°). Conținutul de duble legături nu depășea 90% față de cel teoretic, ceea ce este o dovadă a desfășurării unor reacții de ciclizare intra-moleculară.

Un moment deosebit în dezvoltarea problemei sintezei cauciucurilor, l-a constituit trecerea la polimerizarea în emulsie care a permis crearea unei game largi de noi cauciucuri de mare și mic tonaj. Cea mai largă răspîndire au căpătat-o copolimerii butadien-stirenici și butadien-α-metilstirenici, obținuți prin polimerizare inițiată cu sisteme redox la 5°C. Pînă nu de mult, aceste cauciucuri, care conțin circa 15% stiren, dețineau ponderea principală din punctul de vedere al producției și al consumului. Fracția polibutadienică a catenei conține circa 84% unități 1,4 preponderent *trans* și 17% unități 1,2. Ca și în cazul tuturor celorlalte cauciucuri, care nu prezintă tendință de cristalizare, valorile ridicate ale rezistenței mecanice se pot obține numai prin adăugarea unor sorturi de negru de fum active și fin dispersate. Inițierea cu radicali liberi, principial, nu permite reglarea microstructurii catenei polimere căci configurația unităților structurale este determinată numai de natura monomerului și de temperatura de polimerizare. În seria: butadiena, izopren, cloropren, 2,3 — dimetilbutadienă, la o valoare dată a temperaturii de polimerizare crește conținutul de unități 1,4-*trans* și scade cel al unităților 1,2—(3,4). Astfel dacă polimerizarea decurge la —48° și respectiv —15°, homopolimeributadienei și ai izoprenului practic nu conțin unități *cis*.

Acad. B. A. DOLGOPLOSK, Institutul de sinteză petrochimică „A. V. Topciev" al Academiei de științe U.R.S.S., Moscova.

Tabelul 1

TEMPERATURA DE VITRIFIERE ŞI STAREA FIZICĂ A POLIMERILOR ÎN FUNCŢIE DE STRUCTURA UNITĂŢILOR DE BAZĂ

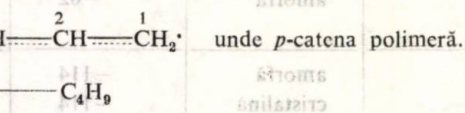
Monomerul	Structura unității de bază	Starea fizică la temperatura ambiantă	t_g, °C	t_t a fazei cristaline, °C
Butadienă		amorfă	−108	−25
		cristalină	−108	140
		amorfă și cristalină	−5	
Izopren		cristalină	−71	30
		cristalină	−71	70
		amorfă și cristalină	20	
Piperilenă		amorfă	−60	
		amorfă	−35	
2,3-Dimetilbutadienă		amorfă	−12	
Cloropren		cristalină	−50	30−40
Izobutilenă		amorfă	−70	
Etilenă		cristalină	90	130
Etilenă și propilenă (50/50)		amorfă	−62	
Ciclopenten		amorfă	−114	30
		cristalină	−114	
Stiren (polimerizare radicalică)		amorfă	100	
Butadienă (polimerizare radicalică; unități 1,2 = 17%)		amorfă	−83	
Butadienă și stiren	copolimeri statistici	amorfă	de la −83 la 100	

Tabelul 2

STEREOSPECIFICITATEA DIFERITELOR SISTEME CATALITICE LA POLIMERIZAREA DIENELOR

Monomer	Sistemul catalitic	Microstructura			
		cis-1,4	*trans*-1,4	1,2	3,4
Izopren	$TiCl_4-R_3Al$	96	0	0	4
	$Nd(OCOR')_3-R_2AlCl-R_3Al$	98	0	0	2
	RLi	92	4	0	4
	R_3TiJ	90	0	0	10
	VCl_n-R_3Al	0	95–99	0	1–5
	RNiJ	0	95	0	5
	$R_2Cr-O-Si\equiv SiO_2$	0	96	0	4
	R_3Cr	18	18	32	32
	R_2Cr	0	0	40	60
Butadienă	$TiJ_4(T_iJ_2Cl_2)-R_3Al$	93	4	3	–
	$NiCl_2-R_2AlCl$	96	2	2	–
	$CoCl_2-R_2AlCl$	96	2	2	–
	RNiCl-electronoacceptor	96	2	2	–
	$Nd(OCOR')_3-R_2AlCl-R_3Al$	98	1	1	–
	R_3TiJ	98	0	2	–
	R_2TiJ	91	7	2	–
	$RTiJ_2$	32	55	13	–
	RLi	40	52	8	–
	VCl_n-R_3Al	0	98–100	0	–
	$R_2Cr-O-Si\equiv SiO_2$	0	96	4	–
	RNiJ	0	96	4	–
	R_3Cr	0	17	83	–
	$R_3MoX(R_3WX)$	0	2–4	96–98	–
Piperilenă	VCl_n-R_3Al	0	65	35	0
	RLi	43	50	7	0
	R_3Cr	33	12	43	12
	$Cr(OCOR')_3-R_3Al$	33	12	43	12

Conţinutul de unităţi 1,2(şi 3,4) practic nu depinde de temperatura de polimerizare şi reprezintă circa 17% şi respectiv 8%. Îmbunătăţirea proprietăţilor cauciucurilor prin scăderea temperaturii de polimerizare a fost determinată în principal de scăderea gradului de ramificare a macromoleculelor. La rîndul său acest lucru se datorează faptului că energia de activare a reacţiei de creştere a catenei este mult inferioară energiei de activare a reacţiei de transfer de lanţ la polimer. Trebuie remarcat că la polimerizarea radicalică a butadienei întotdeauna se atinge un raport de echilibru al unităţilor *cis* şi *trans* în timp ce conţinutul de unităţi 1,2 este cu mult superior celui de echilibru şi nu depinde de temperatura de polimerizare. Acest fenomen, care se manifestă şi mai pregnant la polimerizarea anionică a butadienei, este probabil legat de un transfer parţial al centrului activ la al treilea atom de carbon al unităţii structurale terminale în creştere, sub influenţa monomerului în starea de tranziţie:



unde *p*-catena polimeră.

Valorificarea procedeului de polimerizare radicalică în emulsie a permis obţinerea unei game largi de copolimeri elastomeri, care nu se pot obţine prin alte metode.

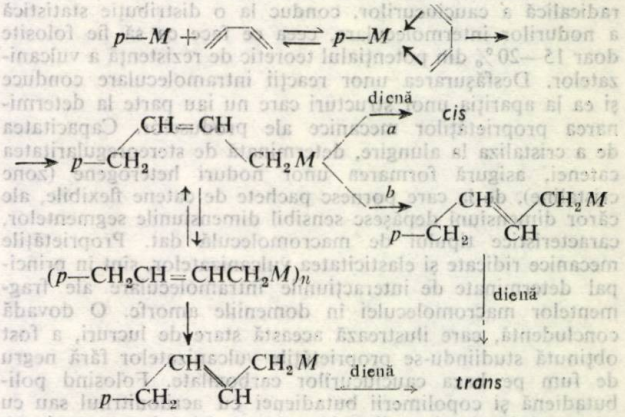
Un alt moment de răscruce în dezvoltarea metodelor de obţinere a cauciucurilor, a fost determinat de folosirea cuceririlor ştiinţifice în domeniul catalizei cu sisteme coordinative. Particularităţile acestor tipuri de sisteme catalitice sînt determinate de mecanismul reacţiei de creştere a catenei, care presupune existenţa unei etape de coordinare a monomerului cu metalul centrului activ. Centrii activi de creştere a catenei polimere sînt compuşii organometalici, care se caracterizează prin existenţa unei legături C-metal. Iniţial, aceşti catalizatori şi-au găsit o largă aplicabilitate practică sub forma unor sisteme catalitice complexe de tip Ziegler-Natta, care erau în principal formate dintr-o halogenură a unui metal tranziţional (Ti,Ni,Co, V, ş.a.) şi în secundar de un compus aluminiu-organic. Dezvoltarea ulterioară a cercetărilor în acest domeniu a arătat că adevăraţii centri activi ai acestor sisteme catalitice sînt, de fapt, compuşii organici ai metalelor tranziţionale şi că un grad avansat de stereoselectivitate şi o activitate catalitică ridicată se pot obţine prin folosirea unor compuşi individuali organo-metalici ai Ti(IV), Ti(III), Ni(II), Cr(III), Cr(II), Mo(IV), W(IV) şi ai altor metale. Se pot folosi, de asemenea, şi compuşii litiu-organici în medii hidrocarbonate, care de altfel au căpătat o largă aplicabilitate industrială. În toate aceste sisteme, creşterea catenei are loc pe legătura C-metal şi, din această cauză, natura metalului şi a liganzilor săi determină structura unităţilor înserate în timpul procesului de polimerizare. Impurităţile solvatante (compuşi cu oxigen, azot, sulf), care pot coordina cu metalul tranziţional, influenţează cinetica polimerizării şi microstructura catenei chiar la concentraţii foarte mici. În tabelul 2 sînt arătate cîteva exemple, privind stereospecificitatea atît a sistemelor tip Ziegler-Natta, cît şi a compuşilor organometalici individuali, la polimerizarea izoprenului, a butadienei şi a piperilenei.

Se poate vedea că pe acelaşi metal, în funcţie de natura liganzilor se pot forma toate tipurile de microstructură cu selectivităţi suficient de ridicate. Pentru polimerizarea izoprenului cea mai mare aplicabilitate practică a căpătat-o sistemul catalitic $R_3Al-TiCl_4$. Dezavantajele acestui sistem sînt determinate de sensibilitatea ridicată a izoprenului şi a *cis*-poliizoprenului faţă de componenţii activi din punctul de vedere al reacţiilor cationice ($TiCl_4$ şi AlR_2Cl) şi de formare a oligomerilor. Întrebuinţare industrială au căpătat de asemenea şi catalizatorii de tipul RLi sau Li, care însă prezintă

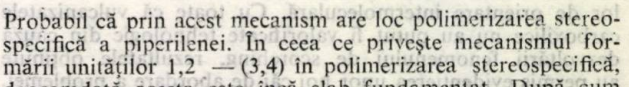
o selectivitate mai scăzută în ceea ce privește conținutul de unități *cis*. Avantaje deosebite prezintă sistemele pe bază de lantanoide, care nu conțin componenți cationici și permit obținerea unui conținut maxim de unități *cis* în condițiile absenței totale a oligomerilor, precum și a defectelor de structură după principiul de adiție de tip „cap-coadă". *Trans*-poliizoprenul cristalin (gutaperca sintetică) poate fi obținut în prezența sistemelor catalitice tip Ziegler-Natta pe bază de compuși ai vanadiului sau derivaților organici ai cromului depuși pe SiO_2. Aceștia din urmă, acționează prin mecanismul „polimerilor vii" chiar la +70°C. Pentru obținerea *cis*-polibutadienei de obicei se folosesc sistemele catalitice de tip Ziegler-Natta, pe baza halogenurilor mixte de titan sau compuși ai nichelului. Perspective reale prezintă, de asemenea, complecșii derivaților organici ai nichelului cu diferiți electrono-acceptori, precum și sistemele catalitice pe bază de lantanoide. În cazul celor din urmă, conținutul ridicat de unități *cis*(98%) conduce la o accelerare a procesului de cristalizare la temperaturi sub 0°, ceea ce scade rezistența vulcanizatelor la temperaturi scăzute. Efectul cristalizării poate fi redus atît prin micșorarea stereoselectivității catalizatorilor (în sensul creșterii la 5—10% a conținutului de unități *trans* pe seama celor *cis*), cît și prin copolimerizarea butadienei cu cantități mici de alte diene. Transpolibutadiena, care se obține în prezența compușilor organici ai cromului sau vanadiului, este o fibră sintetică cu temperatura de topire de aproximativ +140°C. Importanță practică din ce în ce mai mare capătă formele amorfe și cristaline ale 1,2-polibutadienei, care se obțin atît în prezența sistemelor complexe tip Ziegler-Natta, cît și a compușilor organici individuali ai molibdenului și wolframului. Importanța practică a 1,2-polibutadienei este determinată de faptul că efectele termice și termooxidative nu conduc la o destrucție a polimerului, ca în cazul majorității polidienelor de tip 1,4, ci la o structurare a cauciucului. 1,2-Polibutadiena cristalină, cu dispunere sindiotactică a unităților structurale, poate fi folosită ca polimer biodegradabil în locul polietilenei. Compușii litiu-organici în absența agenților solvatanți conduc la o *cis*-polibutadienă cu conținut aproximativ egal de unități *cis* și *trans* și circa 8—10% unități 1,2. Așa cum se știe în prezența unor adaosuri solvatante se formează preponderent unități-1,2. Efecte similare se manifestă la polimerizarea dienelor în medii hidrocarbonate, în prezența compușilor organometalici care conțin o legătură C^-M^+ puternic polarizată (RNa, RK, ș.a.). Ideea valorificării piperilenei s-a conturat mai ales în ultima vreme, avînd în vedere că ea se formează în cantități însemnate ca produs secundar la dehidrogenarea izopentanului, cît și în produsele de piroliză ale petrolului. 1,4-Polipiperilena ca atare, este puțin probabil că își va găsi întrebuințări în calitate de cauciuc de mare tonaj, datorită flexibilității reduse a catenei macromoleculre ($t_g = -60°$). În schimb, interes real poate prezenta copolimerul cu butadiena. Unele sisteme coordinative permit obținerea *trans*-copolimerilor statistici ai butadienei cu piperilena.

Pînă nu de mult se considera că elasticitatea ridicată a vulcanizatelor, este determinată de conformația *cis* a unităților structurale dienice. Într-o anumită măsură această presupunere este în contradicție cu faptul că temperaturile de vitrifiere ale polimerilor *cis* și *trans* practic nu sînt diferite. Imposibilitatea verificării experimentale a acestei stări de lucruri era determinată de faptul că homopolimerii *cis* și *trans* ai butadienei și izoprenului se găsesc în stări fazice diferite. De regulă la copolimerizarea coordinativă a dienelor, monomerii manifestă o influență reciprocă asupra microstructurii catenei. Astfel, în cazul copolimerizărilor, folosind sisteme *cis*-regulatoare, izoprenul și alte diene transformă unitățile *cis*-butadienice în unități *trans* (în cazul sistemelor pe bază de Ti și Ni) sau în unități 1,2 (în cazul sistemelor pe bază de Co). Recent s-a arătat că la copolimerizarea acelorași monomeri în prezența sistemelor pe bază de lantanoide, în catenă se conservă configurația *cis* a ambelor unități structurale. La copolimerizarea acestor monomeri, în prezența catalizatorilor pe bază de crom, în copolimer se păstrează configurația *trans*. În prezent a apărut deci posibilitatea unei comparări experimentale a proprietăților vulcanizatelor pe bază de *cis* și *trans*, copolimeri ai butadienei cu izoprenul în cazul unui conținut echimolar în copolimer și a unei distribuții statistice în catenă.

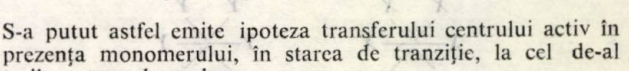
Mecanismul stereoregulării este o problemă extrem de complexă, care diferă de la un sistem catalitic la altul. Teoriile moderne referitoare la mecanismul stereoregulării, pornesc de la premisa că, în majoritatea cazurilor, diena conjugată joacă rolul unui ligand bidentat care coordinează cu metalul în poziție cisoidă, iar actul primar al încatenării conduce la formarea unității *cis*. Acest lucru este foarte probabil în cazul formei monomerice a compusului organometalic, care se caracterizează prin număr maxim de locuri de coordinare la atomul metalului. În cazul compușilor organometalici de tipul pLi și pNiX, unde p — catena polimeră, X — halogen, s-a stabilit că viteza de polimerizare este proporțională cu $[p\text{-Li}]^{0,25}$ și $[p\text{-NiX}]^{0,5}$ ceea ce concordă cu presupunerea că la polimerizare participă în principal forma monomeră a compusului organometalic. În asociatele $(p\text{Li})_4$ și $(p\text{NiX})_2$, care practic nu participă la polimerizare, au loc transformările *cis-trans:*



La diluții foarte mari ale *p*-Li, în condițiile în care concentrația asociatelor tinde spre zero, se formează numai unități *cis*. Izomerizarea *cis-trans* poate decurge și în forma monomeră a compusului organometalic (reacția b). În aceste condiții structura catenei va fi determinată de raportul vitezelor reacțiilor de creștere și izomerizare (v_a/v_b). Folosind compuși ai Ni, Ti și Cr, s-a arătat că pentru același metal schimbarea stereoreglării *cis* în *trans* este însoțită de o scădere a vitezei de reacție de 10^2 — 10^3 ori. Din aceleași motive scăderea concentrației de monomer conduce la creșterea conținutului de unități *trans*. În cazul în care metalul are un singur loc vacant, diena coordinează printr-o singură dublă legătură în poziție *trans*, iar actul inserării în catenă conduce la formarea unei unități structurale *trans*:



Probabil că prin acest mecanism are loc polimerizarea stereospecifică a piperilenei. În ceea ce privește mecanismul formării unităților 1,2 — (3,4) în polimerizarea stereospecifică, deocamdată acesta este încă slab fundamentat. După cum se știe, prin polimerizarea anionică a dienelor în medii solvatate, în principal se formează unități 1,2 — (3,4) cu toate că atît prin RMN, cît și prin calcule mecanico-cuantice s-a arătat că sarcina negativă în perechile de ioni este localizată în principal pe atomul de carbon vecin cu metalul:

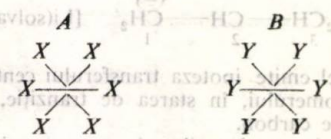


S-a putut astfel emite ipoteza transferului centrului activ în prezența monomerului, în starea de tranziție, la cel de-al treilea atom de carbon.

Din categoria cauciucurilor de mare tonaj fac parte de asemenea polimerii și copolimerii cloroprenului, precum și alți polimeri cu catena hidrocarbonată, dar care în principal se obțin fără participarea dienelor, ca, de exemplu: copolimerii etilen-propilenici, copolimerii izobutilenei cu cantități mici de izopren (cauciucul butilic) și polialchenamerii care se obțin prin deschiderea cicloolefinelor în prezența complecșilor carbenici ai metalelor tranziționale. O importanță deosebită în diferite domenii ale tehnicii au căpătat-o copolimerii butadienei cu cantități mari de stiren, copolimerii butadienei cu clorura de viniliden, cu esteri ai acizilor acrilici, cu vinilpiridină sau alți monomeri, care de regulă se obțin prin polimerizare în emulsie.

2. Perspectivele sintezei cauciucurilor de mare tonaj

Cataliza stereospecifică a permis sinteza unui cauciuc poliizoprenic, analog, din punctul de vedere al structurii şi complexului de proprietăţi, cauciucului natural. Este de aşteptat că modificărea cauciucurilor stereoregulate prin introducerea în catenă a unor mici cantităţi de diferite grupe va conduce la o îmbunătăţire semnificativă a proprietăţilor amestecurilor vulcanizate sau crude. În momentul de faţă însă, este cazul să fie revizuit punctul de vedere conform căruia cauciucul natural este materialiul ideal pentru confecţionarea diferitelor produse de larg consum. Creînd cauciucul, natura nu a avut niciodată în vedere folosirea sa pentru confecţionarea anvelopelor sau a altor produse tehnice din cauciuc. Vulcanizarea cu sulf, ca de altfel toate căile de structurare radicalică a cauciucurilor, conduc la o distribuţie statistică a nodurilor intermoleculare, ceea ce face ca să fie folosite doar 15—20% din potenţialul teoretic de rezistenţă a vulcanizatelor. Desfăşurarea unor reacţii intramoleculare conduce şi ea la apariţia unor structuri care nu iau parte la determinarea proprietăţilor mecanice ale produselor. Capacitatea de a cristaliza la alungire, determinată de stereoregularitatea catenei, asigură formarea unor noduri heterogene (zone cristaline), de la care pornesc pachete de catene flexibile, ale căror dimensiuni depăşesc sensibil dimensiunile segmentelor, caracteristice tipului de macromoleculă dat. Proprietăţile mecanice ridicate şi elasticitatea vulcanizatelor, sînt în principal determinate de interacţiunile intramoleculare ale fragmentelor macromoleculei în domeniile amorfe. O dovadă concludentă, care ilustrează această stare de lucruri, a fost obţinută studiindu-se proprietăţile vulcanizatelor fără negru de fum pe baza cauciucurilor carboxilate. Folosind polibutadienă şi copolimerii butadienei cu acrilonitrilul sau cu stiren, obţinuţi prin polimerizare în emulsie, şi care conţineau în catenă circa 2% mol acid metacrilic, prin vulcanizare cu particule fin dispersate de oxid de magneziu sau bariu s-au obţinut vulcanizate fără negru de fum, cu rezistenţă de 300—500 kgf/cm² faţă de 30—50 kgf/cm² pentru vulcanizatele cu sulf ale aceloraşi cauciucuri. Aşa cum s-a stabilit, proprietăţile fizico-mecanice deosebite ale vulcanizatelor fără negru de fum sînt determinate de existenţa unor noduri heterogene (săruri insolubile ale acizilor carboxilici) de la care porneau fragmente de catene polimere. Prin difracţie cu raze X s-au putut pune în evidenţă puternice efecte de orientare la alungirea unor astfel de vulcanizate, explicîndu-se, în felul acesta, rezistenţa neobişnuită la dezvoltarea crestăturii. Aceste proprietăţi fizico-mecanice deosebite au fost obţinute cu toate că grupele carboxil aveau o distribuţie statistică de-a lungul catenei, iar reţeaua de vulcanizare avea o structură neregulată ceea ce nu crea premisele unei valorificări complete a efectelor de orientare intermoleculară. Cu toate că vulcanizatele carboxilice nu au putut fi valorificate tehnologic din cauza dezvoltării fenomenului de scorching, rezultatele obţinute au permis evidenţierea unor noi căi de abordare a problemei. Succesele obţinute în domeniul catalizei proceselor de polimerizare creează condiţiile ca în momentul de faţă să se pună deja problema sintezei unor precursori de tipul *A* şi *B* care să conţină la capetele ramificărilor grupele funcţionale *X* şi *Y* capabile să reacţioneze între ele în procesul de vulcanizare:



Masa moleculară optimă a fiecărei ramificaţii, ar putea fi, în cazul butadienei sau izoprenului, de circa 2000 — 3000. Centrul structurii stelate, reprezentat prin punctul de intersecţie, ar putea fi o particulă oligomeră omogenă sau o incluziune heterogenă, de care să fie legate un număr determinat de centri activi, reprezentaţi prin catene în creştere. Astfel de precursori ar putea forma vulcanizate ideale care să folosească la maximum potenţialul de rezistenţă al polimerului. În acest caz structura unităţilor structurale nu mai joacă un rol determinant, dacă este totuşi asigurată o temperatură de vitrifiere suficient de scăzută.

3. Cauciucuri speciale stabile la temperaturi scăzute şi ridicate precum şi la acţiunea produselor petroliere

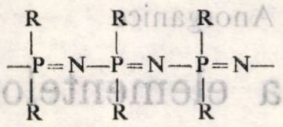
Aşa după cum se ştie, macromoleculele alifatice încep să se descompună la 300 — 350°. În unele cazuri (poliacrilaţii, polistirenul etc.) imediat după formarea primară a radicalului polimeric se desfăşoară un proces înlănţuit de descompunere cu formarea monomerului sau a unor molecule ceva mai complexe ca structură. Dacă temperatura de vitrifiere (t_g) sau temperatura de topire (t_t) ale polimerului sînt cu mult peste 350°C, reacţiile primare de descompunere a legăturii C—C nu pot induce procesul de descompunere înlănţuită din motive de difuziune îngreuiată (efectul reţelei). Din această cauză problema sintezei unor mase plastice termostabile se reduce în cele mai multe cazuri la sinteza unor structuri rigide care să se caracterizeze prin valori ridicate ale t_g sau t_t. În domeniul de temperaturi de la 350°C pînă la t_g (sau t_t) polimerul se află în stare supraîncălzită, iar excesul de energie acumulat se manifestă prin accelerarea rapidă a procesului de descompunere a polimerului în momentul atingerii t_g (sau t_t). Spre deosebire de mase plastice, creşterea termostabilităţii cauciucurilor poate fi realizată numai prin creşterea energiei de legătură între atomii catenelor principale (sau secundare). Reprezentanţii cei mai importanţi ai acestor tipuri de cauciucuri sînt polisiloxanii, a căror catenă principală este formată dintr-o succesiune a atomilor de siliciu şi oxigen:

Dacă R = metil (polidimetilsiloxan), cauciucul are t_g = —125°C dar începe să cristalizeze deja la —55°C. Înlocuirea unei părţi a grupelor metil cu grupe fenil, conduce la o creştere a t_g şi la preîntîmpinarea cristalizării. Pentru realizarea vulcanizării radicalice în catenă se introduce o cantitate nu prea mare de grupe vinilice. Vulcanizatele astfel obţinute se pot folosi la 350°C, iar pe durate scurte chiar şi la 400°C. În ultima vreme s-au conturat noi căi de creştere a termostabilităţii cauciucurilor siliconice prin introducerea în catena principală a unor grupări cu siliciu mai complexe ca structură şi care întrerup desfăşurarea procesului înlănţuit de descompunere radicalică la temperaturi ridicate. Ar trebui, totuşi, de subliniat inconvenientul cauciucurilor siliconice de a se descompune ionic. La *p*H mai mare sau mai mic de 7 ele se descompun chiar la temperaturi scăzute. De asemenea vulcanizatele se gonflează uşor în produse petroliere şi deci nu pot fi folosite în medii agresive.

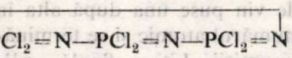
O creştere a stabilităţii la acţiunea produselor petroliere poate fi realizată prin înlocuirea parţială a grupelor metil prin grupe γ — trifluorpropilenice sau grupe CN.

Fluorcauciucurile sînt reprezentanţii cei mai importanţi ai cauciucurilor termostabile. Cauciucurile butadien-acrilonitrilice sînt stabile la acţiunea produselor petroliere dar nu se pot folosi decît la temperaturi relativ scăzute. Homopolimerii tetrafluoretilenei şi ai fluorurii de viniliden sînt produse cristaline cu t_t de 330—340°, respectiv 170°C. În ceea ce priveşte t_g aceasta este mai scăzută de 0°C. Amorfizarea acestor polimeri se realizează prin copolimerizare. Astfel, copolimerii fluorurii de viniliden cu hexafluorpropilenă sau ai fluorurii de viniliden cu trifluorcloretilenă, precum şi alţi copolimeri de acelaşi tip sînt cauciucuri termobenzostabile, care păstrează caracteristicile pînă la 250°C. Prezenţa unor mici cantităţi de hidrogen permite efectuarea vulcanizării cu radicali liberi. Inconvenientul major al acestor cauciucuri este determinat de slaba lor rezistenţă la temperaturi scăzute; vulcanizatele putînd fi folosite doar la temperaturi mai mari de —20°C. Introducerea în catenă a unor atomi de oxigen, care să joace rolul unor „articulaţii" conduce la o scădere accentuată a t_g. În anumite cazuri cu astfel de cauciucuri se pot obţine vulcanizate stabile pînă la —60°C. Introducerea unor atomi de oxigen eterici în catenele laterale se realizează prin copolimerizarea radicalică a fluorolefinelor cu eterii perfluorvinilalchilici, iar prin polimerizarea anionică a oxizilor fluorciclici se obţin polimeri cu atomi de oxigen în catena principală. Rigiditatea catenelor fluorcarbonate, determinată de efectele de respingere a atomilor electronegativi de fluor, poate fi preîntîmpinată prin introducerea în catenă a unor heteroatomi (oxigen sau sulf).

Polimerii a căror catenă principală este formată dintr-o succesiune de atomi de fosfor şi azot sînt un alt exemplu de cauciuc termobenzostabil:



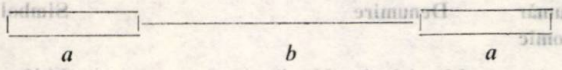
De obicei *R* este o grupă oligomerică de tipul: $—OCH_2(CF_2)_n CF_3$. Aceşti polimeri nu ard, nu se gonflează în solvenţi şi pot fi folosiţi la temperaturi pînă la 250—300°C. Temperatura de vitrifiere este de —70°C. Aceşti polimeri se sintetizează prin deschiderea termică a ciclului



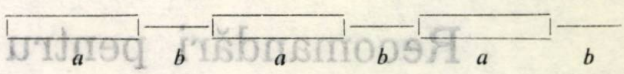
şi modificarea polimerului obţinut cu alcoolaţii $M — OCH_2(CF_2)_nCF_3$.

4. Elastomerii termoplastici

Din această clasă de cauciucuri fac parte polimerii de tipul:



în care „a" — este o catenă polimeră rigidă cu t_g ridicată, iar „b" — este o catenă polimeră flexibilă cu t_g scăzută. Dacă „a" este un fragment polistirenic, iar „b" unul polibutadienic, pînă la t_g a polistirenului materialul se va comporta ca un vulcanizat. Peste această temperatură materialul pierde rezistenţa şi trece într-o stare elastică. În realitate, în condiţii de efort polimerul se deformează („curge") la temperaturi cu 20—30°C mai scăzute decît t_g a blocului „a". Un astfel de polimer permite confecţionarea produselor prin procedee specifice maselor plastice (injecţie, turnare). Condiţia ca polimerul să prezinte proprietăţi termoelastoplastice constă în existenţa a două faze. Prin înlocuirea domeniilor polistirenice cu poli-α-metilstirenice sau altele, caracterizate prin valori mai ridicate ale t_g, poate fi lărgit domeniul de temperaturi la care poate fi folosit cauciucul. Inconvenientul acestor polimeri constă în aceea că în acest caz prelucrarea nu poate fi realizată decît la temperaturi relativ ridicate. Principiul structural al elastomerilor termoelastoplastici poate fi uneori folosit pentru obţinerea unor filme elastomere, care să păstreze valorile ridicate ale caracteristicilor mecanice pînă la 300°C. Astfel de proprietăţi le va avea, de exemplu, un polibloccopolimer solubil în solvenţi organici, format din blocuri „a" cu t_g de 300°C şi catene flexibile polisiloxanice „*b*":



5. Cauciucurile lichide

În ultima vreme o atenţie crescîndă este acordată sintezei unor oligomeri cu grupe funcţionale terminale care să permită folosirea lor într-o tehnologie de confecţionare prin injecţie. Reactivitatea grupelor funcţionale permite alungirea catenei şi formarea unei catene macromoleculare în procesul de confecţionare a produselor. Prin polimerizarea anionică a butadienei şi izoprenului, folosind litiu metalic sau dilitioderivaţi, urmată de întreruperea cu oxizi ciclici se pot obţine oligomeri cu t_g de —90, respectiv —65°C cu grupe terminale hidroxilice. Astfel de oligomeri se pot obţine şi prin polimerizarea radicalică a dienelor, folosind în calitate de iniţiatori diazoderivaţi cu grupe carboxil sau hidroxil. Această metodă este posibilă întrucît la polimerizarea radicalică a dienelor întreruperea creşterii catenei se face prin recombinare. Oligomeri cu grupe terminale hidroxil, şi cu t_g destul de scăzută, se pot de asemenea obţine prin copolimerizarea oxizilor ciclici, de exemplu a oxidului de etilenă cu oxidul de propilenă. În polimerizarea anionică a dienelor, distribuţia de mase moleculare a oligomerilor poate tinde spre unitate, în timp ce, în cazul polimerizării radicalice, ea este egală cu doi.

Cea mai studiată cale de macromolecularizare a fost cea bazată pe reacţia grupelor hidroxilice cu diizocianaţi. Existenţa unei mici cantităţi de oligomeri trifuncţionali permite crearea unor legături intermoleculare. Studiul amănunţit al unor astfel de sisteme a evidenţiat posibilitatea tehnologică de confecţionare a unor produse cu negru de fum (anvelope) prin procedeul injecţiei. Folosirea pe scară largă a acestui procedeu este însă deocamdată discutabilă avînd în vedere preţul de cost încă ridicat al materiilor prime precum şi calitatea mai slabă a anvelopelor astfel obţinute faţă de cele pe bază de cauciuc natural sau stereoregulate sintetice. Întrebuinţări multiple au căpătat elastomerii poliuretanici pe bază de copolimeri ai oxizilor ciclici.

Intrat în redacţie: 18. VI. 1981

brevete

PROCEDEU PENTRU RECUPERAREA CUPRULUI DIN APELE REZIDUALE DE LA FABRICAREA OXICLORURII CUPRICE

Brevet R.S.R. Nr. 74209

Invenţia se referă la recuperarea cuprului din apele reziduale de la fabricarea oxiclorurii cuprice.

Prin procedeul descris în invenţie, şlamul rezultat din apele reziduale se tratează cu acid clorhidric diluat în exces, obţinîndu-se o soluţie de clorură cuprică, alături de precipitatul de sulfură de cupru, de care se separă prin decantare; soluţia de clorură cuprică se recirculă în procesul de fabricare a oxiclorurii cuprice, iar apele îmbogăţite cu clorură cuprică se recirculă în procesul de fabricare a oxiclorurii cuprice.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— procedeul este uşor de condus;

— se obţine clorură cuprică cu randament de transformare de 100%;

— viteză de reacţie mare la temperatură şi presiune mare;

— procesul se desfăşoară cu reducerea consumului specific de Cu, Cl şi HCl.

Dosar nr. 95731
Data înregistrării: 22.11.1978
Data publicării: 20.05.1980
Int. Cl²: CO1G3/04
Titular: Întreprinderea chimică — Turda

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC).
Secția de Chimie Anorganică.
Comisia de Nomenclatură a Chimiei Anorganice

Recomandări pentru denumirea elementelor avînd numere atomice mai mari de 100

(Reguli aprobate în 1978)

Elementele avînd numere atomice de la 101 la 103 au denumiri obișnuite ce corespund unor simboluri formate din două litere, aprobate de IUPAC. Aceste denumiri și simboluri nu vor fi afectate în nici un fel de recomandările IUPAC privind denumirea sistematică a elementelor cu numere atomice mai mari de 100.

Elementele cu numere atomice mai mari de 100 sînt deseori citate în literatura științifică dar ele primesc denumiri, numai după „descoperirea" lor. Denumirile sînt necesare pentru indexare și în alte scopuri și de aceea Comisia de Nomenclatură a Chimiei Anorganice a fost solicitată să facă recomandări privind denumirea și simbolurile elementelor grele „necunoscute". Comisia a hotărît ca aceste elemente să primească o denumire sistematică care să țină cont de următoarele principii:

(1) Denumirile trebuie să fie scurte și în mod evident să se refere la numerele atomice ale elementelor.

(2) Denumirile trebuie să se termine în „ium" indiferent dacă ne așteptăm ca elementul să fie un metal sau nu.

(3) Simbolurile utilizate pentru denumirea sistematică a elementelor vor fi formate din trei litere.

(4) Simbolurile trebuie să derive direct din numerele atomice și să se refere în mod evident la denumire atît cît este posibil.

Logica principiilor (1), (2) și (4) este evidentă în timp ce pentru (3) nu iese imediat în evidență. Comisia recomandă utilizarea simbolurilor formate din trei litere, deoarece orice set sistematic format din două litere, riscă să se suprapună peste simbolurile elementelor cu un număr atomic mai mic decît 104. Orice metodă utilizată *ad hoc* pentru eliminarea unei asemenea suprapuneri, va distruge orice proveniență sistematică a simbolurilor.

Existența unei nomenclaturi sistematice pentru elementele necunoscute nu contestă dreptul „descoperitorilor" unor noi elemente, să sugereze Comisiei alte denumiri după ce descoperirea lor a fost stabilită dincolo de orice îndoială în cadrul comunității științifice generale. Denumirea sistematică pentru elementele 101—103, reprezintă o alternativă minoră față de denumirile actuale aprobate deja de IUPAC. Denumirile sistematice și simbolurile pentru elementele avînd numere atomice mai mari de 103 sînt singurele denumiri și simboluri aprobate pentru aceste elemente pînă cînd IUPAC va aproba alte denumiri obișnuite.

Nomenclatura elementelor avînd numere atomice mai mari de 100

1. Denumirea este derivată direct din numărul atomic al elementului, folosind următoarele rădăcini numerice:

0 = nil	3 = tri	6 = hex	9 = enn
1 = un	4 = quad	7 = sept	
2 = bi	5 = pent	8 = oct	

2. Rădăcinile vin puse una după alta în ordinea cifrelor care formează numărul atomic și se termină cu „ium" pentru pronunțarea denumirii. Litera finală „n" din „enn" este eliminată înaintea rădăcinii „nil" iar „i" final din „bi" și „tri" dispare înaintea lui „ium".

3. Simbolul elementului este format din literele inițiale ale rădăcinilor numerice ce constituie denumirea elementului.

4. Rădăcina „un" se pronunță cu u lung. În denumirea elementelor, fiecare rădăcină se pronunță separat.

Număr atomic	Denumire	Simbol
101	Mendeleviu (Unnilunium)	Md*
102	Nobeliu (Unnilbium)	No*
103	Lawrenciu (Unniltrium)	Lr*
104	Unnilquadium	Unq
105	Unnilpentium	Unp
106	Unnilhexium	Unh
107	Unnilseptium	Uns
108	Unniloctium	Uno
109	Unnilennium	Une
110	Ununnilium	Uun
111	Unununium	Uuu
112	Ununbium	Uub
113	Ununtrium	Uut
114	Ununquadium	Uuq
115	Ununpentium	Uup
116	Ununhexium	Uuh
117	Ununseptium	Uus
118	Ununoctium	Uuo
119	Ununennium	Uue
120	Unbinilium	Ubn
121	Unbiunium	Ubu
130	Untrinilium	Utn
140	Unquadnilium	Uqn
150	Unpentnilium	Upn
160	Unhexnilium	Uhn
170	Unseptnilium	Usn
180	Unoctnilium	Uon
190	Unennilium	Uen
200	Binilnilium	Bnn
201	Binilunium	Bnu
202	Binilbium	Bnb
300	Trinilnilium	Tnn
400	Quadnilnilium	Qnn
500	Pentnilnilium	Pnn
900	Ennilnilium	Enn

* Pentru a corespunde denumirilor sistematice, simbolurile sistematice ar trebui să fie respectiv Unu, Unb și Unt.

★

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de față reprezintă traducerea oficială în limba română a raportului original publicat de IUPAC în limba engleză, în revista Pure Appl. Chem., **51**, nr. 2, 1979, p. 381—384. Traducere efectuată de D.I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de nomenclatură chimică din cadrul Secției de științe chimice a Academiei R.S. România.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspective nefavorabile în industria îngrășămintelor azotoase a țărilor capitaliste

În țările capitaliste, în acest an, ca urmare a creșterii costului de hidrocarburi folosite ca materii prime, consumul de îngrășăminte cu azot manifestă o tendință de scădere. În această situație, numai în S.U.A., pînă în luna februarie 1982, au fost închise instalații de amoniac cu o capacitate totală de 2 600 000 t N/an.

În Anglia, compania ICI a renunțat să mai realizeze o nouă instalație de amoniac la Billingham, iar în R.F. Germania, compania BASF a amînat punerea în funcțiune a unei noi instalații de amoniac, construită la Ludwigshafen, pentru anul 1983.

Uniunea Sovietică, care deține importante zăcăminte de gaze naturale ieftine, construiește noi instalații de amoniac, astfel că în anul 1983—1984 va dispune de o capacitate suplimentară de amoniac de circa 3,1 mil. t N/an, care se preconizează a fi destinată exportului fie sub formă de amoniac, fie sub formă de uree. Noi instalații de amoniac se construiesc și în țările în curs de dezvoltare, care dispun de bogate zăcăminte de gaze naturale ieftine.

Tabelul 1

Anul	1980/81	1981/82	1982/83	1983/84	1984/85	1985/86
Capacitatea totală de producție	99,8	105,6	108,2	115,7	120,2	122,3
Consum pentru îngrășăminte	66,2	70,5	75.3	80,3	85,7	91,3
Consum în industrie	9,7	9,8	10,0	10,1	10,3	10,4
Total necesar de N	75,9	80,3	85,3	90,4	96,0	101,7
Indicele de utilizare al capapacității mondiale de producție	76%	76%	79%	78%	80%	83%

Dintre țările capitaliste dezvoltate numai Canada preconizează construirea a patru noi instalații de amoniac, care vor fi puse în funcțiune în anul 1984—1985.

În ultimul an s-a remarcat o spectaculoasă creștere a prețului gazelor naturale manifestîndu-se la furnizori tendința alinierii acestuia cu prețul păcurii, care are un conținut redus de sulf.

Ținînd seamă de consumul specific de gaze naturale pe tona de amoniac și de foarte larga diversitate a prețurilor gazelor naturale, s-a ajuns la situația ca numai costul gazelor naturale/t amoniac să revină la începutul acestui an la 38 dolari în țările arabe din Orientul Mijlociu, la 95 dolari în S.U.A. și la 170 dolari în țările vest-europene. Și aceasta, în condițiile în care amoniacul se vinde cu 145—150 $/t în condiția FOB Gulf S.U.A., sau 225 $/t în condiții C&f în țările vest-europene. În S.U.A., la începutul acestui an, stocurile de cereale au fost mari, iar prețul acestora, redus. Ca rezultat al acestei situații, fermierii din S.U.A. și-au redus suprafețele cultivate, așa încît experții de pe piața îngrășămintelor apreciază că în anul 1982 consumul de îngrășăminte al S.U.A. nu îl va depăși pe cel din anul 1981.

În țările vest-europene, estimările recent efectuate au dus la concluzia că veniturile reale ale agricultorilor au scăzut în ultimii trei ani cu 25%, cu toate că, anul trecut, prețurile produselor agricole au crescut în medie cu 11,3%. Datorită presiunii la care sînt supuse guvernele țărilor capitaliste de către procesul inflației și de deficitele bugetare, subvențiile acordate consumatorilor de îngrășăminte au fost reduse sau chiar desființate.

În perspectivă, consumul de îngrășăminte cu azot pe piața capitalistă se prevede că va cunoaște o creștere modestă, în timp ce, în țările socialiste, atît consumul, cît și producția se prevede că se vor mări într-un ritm mai susținut.

Ca urmare a acestei situații, în perioada 1981 — 1986, pe plan mondial, s-a proiectat următoarea prognoză pentru amoniac (mil. N.)

Din aceste date rezultă că în următorii cinci ani se prevede o creștere atît a capacității mondiale de producție (cu circa 23%) cît și a indicilor de utilizare a instalațiilor. Din aceste date, care constituie o medie mondială, nu trebuie să se tragă concluzia că toate instalațiile de amoniac vor fi utilizate cu un indice superior. Multe instalații din țările vest-europene se prevede a fi dezafectate, întrucît nu dispun de materii prime, ieftine, care să permită o producție de amoniac competitivă, în timp ce noi capacități vor fi puse în funcțiune în țările care dispun de materii prime ieftine.

Astfel, în afara Uniunii Sovietice, care va deveni cel mai mare producător și exportator de amoniac, și în afara țărilor arabe din Orientul Mijlociu, care, de asemenea, își dezvoltă producția de amoniac pentru export, în ultimul timp o serie de țări nord-africane își dezvoltă capacitățile de producție pentru a deveni în viitorul apropiat exportatoare de amoniac pentru țările vest-europene.

Uriașele rezerve de gaze naturale din Libia și din Algeria justifică — pe deplin — proiectele noi de dezvoltare a capacităților de producție de amoniac și uree, care vor fi exportate în țările vest-europene, în care producția de amoniac a început să devină necompetitivă.

(Nitrogen 135/1982)

M. L.

• tehnico-științifice

Noi posibilități de utilizare a fosfoghipsului

Trebuie subliniat faptul că problema fosfoghipsului nu și-a găsit încă pe plan mondial o rezolvare satisfăcătoare. Acum însă, mai mult ca oricînd, datorită puternicei recesiuni economice prin care trec statele capitaliste, pe de o parte, și exigențelor sporite în ceea ce privește prevenirea poluării mediului înconjurător în majoritatea țărilor industrializate pe de altă parte, au determinat ample acțiuni de cercetare, menite să ducă la noi posibilități de utilizare a fosfoghipsului, care să permită în mod indirect reducerea costului acidului fosforic.

Pe această linie, este de semnalat faptul că în Uzbekistan, la Combinatul chimic Almalik, s-a introdus o nouă metodă de spălare a fosfoghipsului, care îmbunătățește randamentul de obținere a acidului fosforic. Această metodă, care se bazează, în principal, pe spălarea fosfoghipsului cu ape recirculate, necesită un consum mai mic de căldură. La o producție totală de 28 000 t/an P_2O_5 sub formă de acid fosforic, noua metodă de spălare a fosfoghipsului permite un spor de producție în acid fosforic estimat la 250 000 ruble anual. Fosfoghipsul rezultat avînd un conținut extrem de redus în acid fosforic, riscul poluării apelor subterane cu acid fosforic în zona de depozitare a fosfoghipsului se reduce considerabil.

În Franța, din majoritatea instalațiilor de acid fosforic amplasate în apropierea țărmului mării sau a fluviilor navigabile se încarcă fosfoghipsul în barje și se evacuează în mare, situație care nu poate fi considerată ca satisfăcătoare. La una dintre instalații, și anume la cea de la Douvrin, cu o producție de 75 000 t/an P_2O_5 din care rezultă anual 375 000 t fosfoghips, s-a luat măsura valorificării lui sub formă de ipsos, după o prealabilă purificare, care constă din următoarele operații:

— filtrarea șlamului de fosfoghips pentru separarea particulelor mai mari de cuarț și a micilor cantități de rocă fosfatică nereacționată în procesul de obținere a acidului fosforic;

— eliminarea urmelor de acid fosforic și sulfuric, a sărurilor solubile și a substanțelor organice absorbite pe suprafața granulelor de fosfoghips prin trecerea lor în apa de spălare;

— separarea apei de ghips cu ajutorul unor hidrocicloane și adaosul unor mici cantități de lapte de var pentru neutralizarea fosfoghipsului;

— uscarea șlamului de fosfoghips cu ajutorul unor uscătoare cu aer cald, în care șlamul este introdus pe la partea superioară.

În aceste uscătoare procesul de deshidratare este foarte rapid, durata uscării și trecerii sulfatului de calciu dihidrat la sulfat de calciu semihidrat fiind de aproximativ o secundă. În aceste condiții se obține un ipsos cu o suprafață specifică de 3 000 — 3 500 cm^2/g, care se hidratează rapid, durata de întărire completă fiind de 8 min. Aceste proprietăți permit utilizarea avantajoasă a ipsosului astfel preparat la fabricarea de prefabricate cu productivități ridicate.

La o altă fabrică de acid fosforic amplasată în Alsacia fosfoghipsul este, de asemenea purificat și prelucrat la ipsos, din care se fabrică anual circa 15 mil. m^2 de plăci de ipsos, care sînt exportate în R.F. Germania.

În afara acestei utilizări, însă, producătorii de fosfoghips caută și alte noi posibilități prin care să poată fi valorificate uriașele cantități de fosfoghips rezultate la fabricarea acidului fosforic. Una dintre acestea o constituie fabricarea de prefabricate din ipsos celular, acestea prezentînd avantajul unei densități reduse și al unor proprietăți termoizolante bune. Nefiind inflamabile și fiind în același timp ușor de manipulat, blocurile din ipsos celular pot fi folosite la construcțiile cu un singur nivel, necesarul de fosfoghips pentru o locuință individuală fiind estimat în Franța la 25—30 t, iar costul unei astfel de locuințe fiind cu circa 20% mai redus decît cel rezultat prin utilizarea de materiale convenționale.

O altă întrebuințare a fosfoghipsului constă în folosirea lui după purificare ca material de umplutură în industria hîrtiei. Numai în Franța industria hîrtiei consumă anual 400 000 t materiale de umplutură ce pot fi înlocuite cel puțin parțial cu fosfoghips. În colaborare cu întreprinderi din industria hîrtiei și a celulozei, s-a construit o instalație-pilot în care s-a realizat o hîrtie cu un conținut de 20% fosfoghips al cărei grad de alb este de 65—70. Granulele de fosfoghips, folosite ca material de umplutură, sînt în proporție de 70—80 sub 10 μ.

Utilizarea fosfoghipsului în industria celulozei va duce la reducerea costului hîrtiei.

Toate aceste încercări trebuie considerate doar ca un început în rezolvarea problemei fosfoghipsului. Ele demonstrează însă necesitatea imperioasă a valorificării integrale a acestui produs, atît pentru reducerea suprafețelor destinate depozitării lui, cu toate implicațiile pe care aceste depozite le aduc în poluarea apelor subterane, cît și pentru reducerea costurilor de fabricație a acidului fosforic și, respectiv, a îngrășămintelor fosfatice, al cărui consum manifestă în țările capitaliste o tendință de scădere, ca urmare a recesiunii economice generale prin care trec acestea.

Phosph. Pottas. nr. 116/1982) M.L.

O altă posibilitate de reducere a costurilor în industria acidului fosforic. Recuperarea uraniului

Recuperarea uraniului din rocile fosfatice pe parcursul fabricării acidului fosforic este o tehnologie deja aplicată în unele instalații. Cu toate acestea, dificultățile întîmpinate în procedeele folosite, care, deși sînt relativ noi au și devenit convenționale, au generat noi cercetări.

În procedeele convenționale de recuperare a uraniului din acid fosforic, extracția uraniului se face numai dintr-un acid cu o concentrație între 28 și 32% P_2O_5. La concentrații mai mari ale acidului fosforic extracția devine mai dificilă, fie datorită reducerii coeficientului de extracție, fie datorită faptului că solventul devine instabil. Aceste dificultăți au dus la limitarea recuperării uraniului numai la instalațiile în care acidul fosforic este obținut prin procedeul convențional dihidrat.

Recent, însă, compania nord-americană Heyward Robinson a pus la punct un procedeu de recuperare a uraniului care se integrează în procedeul japonez Nissan hemihidrat-dihidrat. În acest procedeu, roca fosfatică este tratată cu acid sulfuric, șlamuri reciclate și acid fosforic în astfel de condiții încît sulfatul de calciu cristalizează sub formă de semihidrat. Masa de reacție rezultată este filtrată pentru separarea acidului fosforic de sulfatul de calciu. Acidul fosforic astfel rezultat are o concentrație de 45—50% P_2O_5. Sulfatul de calciu semihidrat este trimis în bazine de hidratare în care, în contact cu apa, cristalizează sub formă de dihidrat.

Acest șlam este supus filtrării pentru a obține un fosfoghips practic solid și un filtrat cu un conținut de 15% P_2O_5, care este reciclat la primul filtru și folosit la spălarea sulfatului de calciu hemihidrat.

Noul procedeu de recuperare a uraniului constă din folosirea unei atmosfere reducătoare în reactoarele în care are loc atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, situație în care întreaga cantitate de uraniu existentă în roci rămîne în stare tetravalentă și, ca urmare, rămîne în faza solidă. În aceste condiții tot acidul fosforic de 40—50% P_2O_5 rezultat după filtrare este lipsit practic de uraniu.

La hidratarea sulfatului de calciu semihidrat în dihidrat, are loc și trecerea uraniului din stare tetravalentă în stare hexavalentă, fapt care îi permite trecerea lui în soluție, așa încît filtratul rezultat la separarea sulfatului de calciu dihidrat este bogat în uraniu. Cum acest filtrat nu conține mai mult de 15% P_2O_5, extracția uraniului din soluție se face prin procedeele convenționale în

condiții foarte eficiente din punct de vedere economic.

Realizarea unei atmosfere reducătoare în reactoarele în care are loc atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric se face prin introducerea de bioxid de sulf, iar oxidarea uraniului tetravalent la forma hexavalentă are loc în vasele de cristalizare a sulfatului de calciu dihidrat, respectiv trecerea uraniului din precipitat în soluție, se face prin insuflare de oxigen în soluția de sulfat de calciu semihidrat.

Procedeul descris apare foarte simplu și permite recuperarea unui subprodus prețios, care altfel, rămas în fosfoghips, îi limitează utilizările și constituie o sursă radioactivă nedorită în haldele de fosfoghips.

(Phosph. Pottas. nr. 116/1982) M.L.

Îmbunătățiri în tehnologia acidului sulfuric

În ultimii ani, tehnologia acidului sulfuric a fost îmbunătățită substanțial, atît la faza de oxidare a sulfurilor, folosindu-se în acest scop cuptoarele de prăjire în pat fluidizat, cît și la faza de oxidare a acestuia la trioxid de sulf și la absorbția lui în apă (dublu contact, dublă absorbție), ceea ce a permis o creștere a gradului de valorificare a materiei prime folosite, paralel cu o reducere a emisiunii de noxe în atmosferă. Reactorul de oxidare a bioxidului de sulf a rămas în linii mari, însă, neschimbat.

Procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf la trioxid de sulf în reactoare cu catalizator în pat fix este, de fapt, un proces adiabatic, în care căldura de reacție este preluată de masa catalizatorului. Pe măsură, însă, ce temperatura acestuia crește gradul de conversie al bioxidului de sulf la trioxid de sulf scade. Pentru a evita o astfel de situație, în reactorul de conversie catalizatorul se divide în mai multe straturi, între care se intercalează schimbătoare de căldură care preiau căldura de reacție.

Compania vest-germană Bayer a încercat să elimine neajunsul reactoarelor de oxidare a bioxidului de sulf cu catalizator în pat fix, realizînd această reacție în reactoare cu pat fluidizat, în care procesul decurge practic izoterm, realizîndu-se astfel o conversie de peste 90% la o singură trecere a bioxidului de sulf și o mai bună recuperare a căldurii de reacție.

Un avantaj principal al reactoarelor de oxidare a bioxidului de sulf cu catalizatorul în pat fluidizat constă în gama largă a temperaturii cu care pot fi introduse gazele în reactor. Astfel, de exemplu, temperatura de intrare a gazelor poate fi aleasă atît de coborîtă încît căldura de reacție să permită încălzirea lor la temperatura de reacție din zona patului fluidizat. În acest caz, de altfel particular, reactorul cu pat fluidizat nu trebuie echipat cu schimbătoare de căldură, dar concentrația în bioxid de sulf a gazelor la intrare trebuie menținută între limite foarte strînse.

Un alt exemplu-limită de exploatare a reactoarelor de oxidare, cu catalizatorul în pat fluidizat îl constituie situația în care acesta este echipat cu schimbătoare de căldură în interior. În acest caz se pot folosi pentru oxidare gaze conținînd bioxid de sulf cu concentrații variabile și chiar mai mari decît cele folosite în reactoarele convenționale sau cu concentrații foarte mici.

În reactoarele cu catalizator în pat fluidizat diametrul granulelor de catalizator variază între 0,3 și 1 mm. O importantă calitate ce se cere acestui catalizator este rezistența lui la abraziune. În acest sens, granulele sînt testate cu ajutorul unui dispozitiv adecvat admițîndu-se numai acelea care au pierderi de sub 1% an.

După cercetări în fază de laborator într-un reactor cu pat fluidizat cu un diametru de 3 cm, s-a trecut la experimentarea procedeului într-o instalație-pilot al cărui reactor a avut un diametru de 1,5 m. Pe baza rezultatelor obținute s-a pus în funcțiune o instalație industrială echipată cu două reactoare în pat fluidizat, fiecare cu un diametru de 4 m. După experiența acumulată pe această instalație s-a trecut la realizarea unei alte instalații industriale care funcționează în condiții deosebite. Aceasta este echipată cu un singur reactor cu pat fluidizat, cu un diametru de 6,4 m, care este alimentat cu bioxidul de sulf provenit dintr-o instalație de prăjirea sulfatului feros în concentrații foarte variabile.

Bioxidul de sulf rezultat este purificat și apoi debitat la temperatura de 20°C. Acesta este preîncălzit înaintea introducerii în reactor la temperaturi variind între 300 și 360°C și cu un conținut de 7—12,5% vol. bioxid de sulf. Temperatura patului fluidizat este menținută în reactor, cu o toleranță de ±1°C, între 460 și 500°C, cu ajutorul unor schimbătoare de căldură introduse în reactor. Gradul de conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf este, în aceste condiții, de peste 90%, ceea ce echivalează cu trei treceri în reactoarele convenționale. După o absorbție intermediară gazele sînt trecute printr-un al doilea reactor, care asigură un grad total de conversie a bioxidului de sulf de peste 99,7%. Instalația descrisă are o capacitate de producție de 280 t/zi trioxid de sulf. Bilanțul termic este optimizat, astfel că la o concentrație medie de 11,5% vol. trioxid de sulf, pe tonă rezultă 3 t abur supraîncălzit la 10 at.

Folosirea reactoarelor cu catalizator în pat fluidizat permite atît simplificarea întregii instalații, cît și folosirea unor gaze foarte sărace.

Astfel, în cazul unei singure absorbții, procesul se poate menține autoterm la o concentrație a gazelor de numai 4% bioxid de sulf, iar în cazul dublei absorbții, procesul se menține la o concentrație minimă de 5% bioxid de sulf. Acești parametri permit realizarea unor instalații mici și compacte pentru purificarea gazelor reziduale rezultate de la centralele termice ce folosesc combustibil conținînd sulf.

Folosirea reactoarelor cu catalizator în pat fluidizat este, de asemenea, foarte avantajoasă și în cazul unor gaze foarte concentrate în bioxid de sulf, provenite din prăjirea sulfurilor sau din arderea sulfului într-un curent de oxigen, în locul aerului. În aceste condiții, instalația de acid sulfuric devine foarte compactă (o treime pînă la o pătrime din cea convențională la aceeași capacitate) și nu degajă gaze reziduale.

În cazul unei instalații de acid sulfuric care folosește ca materie primă sulful și ca agent de oxidare oxigenul, trebuie subliniat faptul că energia termică recuperată în cazul reactoarelor cu catalizator în pat fluidizat depășește pe cea necesară lichefierii aerului și obținerii oxigenului necesar combustiei sulfului.

Procedeul propus constituie un exemplu în plus de îmbunătățire continuă a procedeelor existente considerate pînă nu de mult ca procedee-limită ce nu mai pot fi perfecționate.

(Sulphur nr. 158/1982) M.L.

Prognoză pe termen lung privind îngrășămintele azotoase

Un grup de specialiști aparținînd organizațiilor FAO, UNIDO și Banca Mondială au elaborat o prognoză pe termen lung privind evoluția producției și consumului de îngrășăminte azotoase.

Din acest studiu se desprind următoarele aspecte:

În ultimii ani, pe plan mondial se consumă cantități tot mai mari de îngrășăminte cu azot, situație ce a generat masive investiții pentru producerea acestora. Experții celor trei organizații amintite apreciază că la începutul acestui an omenirea dispunea de instalații pentru obținerea îngrășămintelor cu azot cu o capacitate de producție totală de 62,52 mil. t N.

Cheltuielile efectuate pe plan mondial pentru realizarea acestei capacități de producție, precum și costul îngrășămintelor sînt foarte mari. Principala cauză care a generat acest efort uriaș pe care omenirea îl face anual pentru acoperirea nevoilor de îngrășăminte cu azot este determinată, în principal, de tehnologia relativ complicată și costisitoare pentru obținerea amoniacului, care este produsul de bază în toate îngrășămintele cu azot. De fapt, și în prezent, amoniacul se realizează din azot și hidrogen la presiuni și temperaturi ridicate, prin procedeul Haber care este industrializat de peste șapte decenii fără ca îmbunătățirile aduse în ultimii ani (incontestabile, de altfel, în ceea ce privește randamentele și consumul de energie) să compenseze creșterea spectaculoasă a prețurilor materiilor prime folosite. Datorită acestei situații, pe piața vest-europeană, la începutul acestui an, prețul amoniacului a fost de 180 dolari/t și, deși, în unele cazuri

el nu acoperea cheltuielile de fabricație, a constituit totuși o frînă în extinderea utilizării lui ca îngrășămînt, mai ales în țările nedezvoltate.

Ca materie primă de bază în majoritatea instalațiilor de amoniac se folosește gazul natural. În anumite țări care dispun de importante zăcăminte de cărbuni, cum sînt India și Africa de Sud, din considerente de independență economică se folosește cărbunele.

Spre deosebire de impresionantele coloane de sinteză și de compresoarele centrifugale care asigură funcționarea acestora, în natură, azotul atmosferic este fixat sub formă de combinații chimice cu ajutorul unor microorganisme pentru propriile nevoi ale acestora și pentru plantele cu care acestea trăiesc în simbioză sub forma unor nodule pe rădăcinile unor leguminoase.

Deși acest proces este cunoscut de secole și folosit în agricultură prin cultivarea de cereale pe terenurile pe care în anul agricol anterior s-au cultivat legume, ce trăiesc în simbioză cu azobacteriile, cunoștințele științifice de care a dispus omenirea nu au permis adaptarea azobacteriilor la cereale, pentru a se evita folosirea suplimentară de îngrășăminte cu azot.

Progresele realizate în ultimul timp în domeniul ingineriei genetice permit să se întrevadă că într-un viitor nu foarte îndepărtat, prin mutații genetice, se vor putea obține cereale care să-și fixeze singure azotul atmosferic, renunțîndu-se astfel la folosirea îngrășămintelor chimice cu azot.

Din cunoștințele acumulate rezultă că azotul atmosferic este fixat în natură de numai două specii de microorganisme, și anume de cele din specia Rhizobium și de cianobacterii.

Aceste microorganisme trăiesc în simbioză, însă numai cu un număr redus de plante, și încercările efectuate pînă în prezent de a efectua pe scară industrială culturi de bacterii fixatoare de azot și de a le introduce în sol nu au dus la rezultatele scontate datorită neadaptabilității acestora de a se fixa pe rădăcinile culturilor de cereale.

Tehnologia de recombinare a DNA de de la o specie de celule la alta permite celulelor în care a fost transferat materialul genetic să-și producă singure proteinele și peptidele pe care le produc și celulele din care a fost transferat materialul genetic. Pornind de la aceste realizări, problema transferării unui material genetic ce imprimă proprietatea de fixare a azotului atmosferic de la celulele de azobacterii la celulele cerealelor, pentru a transmite acestora proprietatea de fixare a azotului atmosferic, nu mai apare astăzi o utopie, chiar dacă cercetările vor dura ani sau chiar decenii.

Tehnica recombinării DNA s-a pus la punct la două microorganisme *(Escherichia coli* și *baccilus subtilis)* pentru obținerea de proteine antivirale necesare oamenilor și animalelor.

La Cambridge, în Anglia, cercetătorii grupului de genetică biochimică au reușit cu succes să introducă gene de grîu și porumb în celulele de *E. coli*.

Un alt succes recent în ingineria genetică a fost obținut tot în Anglia, de către cercetătorii universității din Sussex, care au izolat o plasmidă conținînd 17 din genele cunoscute ca fixatoare de azot dintr-o azobacterie (Klebsiella pneumoniae) și le-au introdus în *E. coli*, noile celule de *E. coli* devenind astfel capabile să fixeze azotul atmosferic.

Un alt grup de cercetători de la universitatea Cornell din S.U.A. a reușit să introducă 17 gene fixatoare de azot în celulele de drojdie, care din punct de vedere biologic este mai apropiată de plante decît bacteriile. Din păcate, însă, drojdia astfel modificată nu secretă nitrogenaza, enzimă ce i-ar permite să fixeze azotul atmosferic.

Din exemplele enumerate rezultă în mod evident că în prezent modificările genetice care sînt necesare plantelor pentru a-și fixa singure azotul atmosferic întîmpină mari dificultăți, dar specialiștii în ingineria genetică apreciază că în viitorul nu foarte îndepărtat aceste dificultăți vor fi totuși depășite.

Odată realizată această modificare genetică, apare o nouă problemă nu mai puțin dificilă, și anume dacă noile plante fixatoare de azot vor supraviețui în mediul înconjurător, respectiv la condițiile de climă, la atacul buruienilor și al insectelor. Și aceasta, întrucît din experiențele acumulate cu *E. coli* modificată genetic a reieșit că aceasta este mult mai sensibilă și mai puțin rezistentă în mediul înconjurător, în comparație cu *E. coli* nemodificată genetic.

De aceea, unii specialiști mai puțin optimiști se tem că chiar în situația realizării unor plante fixatoare de azot acestea riscă să rămînă o simplă curiozitate de laborator, în timp ce alții, și cercetări pe această linie se desfășoară în prezent în multe țări, apreciază că pînă la sfîrșitul acestui secol progresele ingineriei genetice vor permite realizarea unor asemenea modificări genetice încît plantele fixatoare de azot să fie folosite în culturi curente.

Oricum, sumele din ce în ce mai mari ce se cheltuiesc anual în domeniul bioingineriei genetice permit să se tragă concluzia că în următoarele decenii utilitatea acestei activități va fi deosebită.

(ECN nr. 1017/1982) M.L.

O nouă materie primă pentru obținerea etilenei — gazul metan

Industria petrochimică, ca și industria de biosinteză sînt de fapt cele mai noi subramuri ale industriei chimice, dezvoltarea lor începînd din anii '50. Dintre cele două subramuri, industria petrochimică a cunoscut ritmul cel mai accelerat de dezvoltare, datorită, pe de o parte, prețului relativ redus al materiei prime folosite (țițeiul), cît și deosebitelor posibilități pe care această subramură le-a oferit omenirii în cele mai diverse ramuri de activitate (industrie, agricultură, transporturi, construcții, bunuri de consum etc.), atît sub formă de materiale plastice, cît și sub formă de fibre sintetice și cauciucuri sintetice.

Această extraordinar de rapidă dezvoltare a industriei petrochimice pe plan mondial și cu precădere în țările industrializate, chiar lipsite de resurse proprii de țiței, în anii '60 și începutul anilor '70 a început să fie frînată la sfîrșitul deceniului trecut de creșterea explozivă și total nejustificată a prețului țițeiului din ultimii 7—8 ani.

În aceste condiții, în această perioadă, cercetătorii din industria petrochimică s-au axat, pe de o parte, pe elaborarea unor procedee noi de prelucrare a țițeiului, care să permită obținerea, chiar în condițiile unor costuri mai ridicate, a unor produse care să ducă la valorificarea superioară a țițeiului prelucrat, paralel cu orientarea spre alte resurse de hidrocarburi sau de carbon, cum sînt gazele naturale și cărbunele.

Deși timpul ce s-a scurs de la apariția acestei necesități este relativ scurt, procedeele de gazificare și de lichefiere a cărbunilor s-au conturat tot mai mult, așa încît în anii '90 se întrevede o largă utilizare a lor. În cadrul acestei ample activități de cercetare s-au elaborat și procedee, eficiente chiar și în condițiile actuale, de obținere a unor produse petrochimice din gazul de sinteză rezultat prin gazificarea cărbunelui, care să înlocuiască cel mai reprezentativ produs al industriei petrochimice, și anume etilena. Pentru moment trebuie considerate ca semnificative procedeele ce permit utilizarea gazului de sinteză pentru obținerea acetatului de vinil și a acizilor alifatici inferiori. Deși, nu se poate afirma decît că în viitor se poate renunța doar parțial la etilenă (produsul cel mai reprezentativ al industriei petrochimice), fenomenul de renunțare la țițeiului trebuie considerat doar ca un început. În cadrul acestei acțiuni, soluțiile alese sînt diversificate. Astfel, dacă în urmă cu numai un deceniu numărul instalațiilor de alcool etilic sintetic obținut prin hidratarea etilenei era în creștere, în prezent, pentru țările care din punct de vedere climateric dispun de imense cantități de biomasă, care poate fi prelucrată prin biosinteză în alcool etilic, s-a pus la punct un procedeu pentru deshidratarea acestuia la etilenă (procedeul francez IFP) ce se preconizează a fi industrializat în Brazilia.

Din acest exemplu se trage concluzia că cel puțin în prezent, nu se poate renunța integral la etilenă. În aceste condiții, comunicarea că Institutul de cercetare al hidrocarburilor de pe lîngă Universitatea din sudul Californiei a pus la punct un procedeu de obținere a etilenei din metan în condiții mai avantajoase din punct de vedere economic decît procedeele convenționale de pirolizăa benzinei a constituit o adevărată senzație.

Fără a intra în detalii tehnologice, autorii procedeului afirmă că obţin etilenă din gaz metan şi clor, rezultînd ca subprodus acidul clorhidric. Acesta din urmă este descompus în clor şi hidrogen, cu reciclarea clorului.
Compania Liebert Simon International care se ocupă cu industrializarea procedeului afirmă că procedeul este apt pentru industrializare.
Din analizele economice efectuate de această companie a rezultat că noul procedeu este puţin mai avantajos decît cel de obţinere a etilenei prin piroliza benzinei, dar nu mai avantajos decît cel ce foloseşte ca materie primă etanul, ceea ce constituie un avantaj deosebit pentru ţările ce dispun de zăcăminte de gaz metan.
Din punctul de vedere al valorii investiţiei, compania menţionată afirmă că procedeul din metan este comparabil cu cel din benzină de piroliză, concluzii definitive urmînd să fie trase chiar în cursul acestui an, cînd o instalaţie de etilenă din metan va fi în întregime proiectată şi se vor cunoaşte toate elementele necesare atît evaluării investiţiei, cît şi a costului etilenei.
Noul procedeu a prezentat interes atît pentru marile companii petrochimice din S.U.A., cît şi pentru cele din Japonia. Întrucît cea mai mare parte a clorului folosit în acest procedeu este reciclat. Amplasarea unei instalaţii de etilenă din metan nu este condiţionată de existenţa în apropiere a unei instalaţii de electroliză a sării. Procedeul va fi experimentat într-o instalaţie-pilot ce se construieşte în Belgia în vara acestui an.
Singurii parametri ce au fost comunicaţi de autorii procedeului, pentru moment, sînt următorii:
— instalaţia va funcţiona la presiunea atmosferică şi la temperaturi de 1700—2000°C;
— procedeul propus nu necesită catalizatori;
— din proces rezultă în principal olefine, iar ca produse secundare, hidrocarburi aromatice, în proporţie de 2—5%;
— randamentul de conversie a metanului în produse finite este de 70—75%.
Toate aceste elemente permit să se tragă concluzia că, cu toate dificultăţile ce se vor ivi în mod inerent în industrializare, se poate conta pe faptul că pînă la sfîrşitul acestui deceniu etilena se va putea obţine din gaz metan în condiţii mai avantajoase decît din fracţiunile petroliere.
(ECN nr. 1018/1982) M.L.

Reactualizarea unui foarte vechi procedeu de obţinere a acidului azotic

Procedeul de obţinere a oxizilor de azot prin trecerea aerului printr-un arc electric, utilizat pe scară industrială în timpul primului război mondial de către imperiul german care nu putea obţine salpetru din Chile pentru fabricarea acidului azotic necesar în acea vreme pentru fabricarea explozibililor, a fost abandonat, în anii dintre cele două războaie mondiale, odată cu industrializarea sintezei amoniacului şi a oxidării catalitice a acestuia în prezenţa platin-rodiului drept catalizator.
După peste o jumătate de veac, un nou procedeu cu arc electric pentru obţinerea oxizilor de azot din aerul atmosferic apare a fi competitiv.
Se afirmă că noul procedeu, ce constituie obiectul brevetului S.U.A. nr. 4287040 din 1 sept. 1981, prezintă avantajul că necesită o instalaţie foarte compactă ce poate fi montată pe un camion şi care necesită aer, apă şi o sursă de energie electrică, situaţie din care rezultă că acest procedeu poate fi aplicat şi la capacităţi mici de producţie.
Din datele publicate rezultă că aerul este introdus în arcul electric în amestec cu mici cantităţi de oxizi de azot, care iniţiază reacţia prin accelerarea ionizării, ceea ce permite o substanţială îmbunătăţire a randamentului de reacţie şi, în mod inerent, a eficienţei economice a acestuia.
În acest procedeu, aerul este introdus în reactor, cu ajutorul unei suflante, la viteze supersonice. Energia gazelor ce ies din reactorul cu arc electric este valorificată sub formă de energie electrică, care este introdusă în reactorul cu plasmă. Randamentul energetic al acestui procedeu este în funcţie de viteza gazelor în interiorul reactorului.
Ţinînd seamă de faptul că acidul azotic se poate obţine în apropierea imediată a zonelor consumatoare, întrucît instalaţia se poate monta, aşa cum s-a arătat, pe o platformă mobilă, ea poate fi utilizată şi la producerea nitrofosfaţilor în instalaţii de capacităţi mici.
(ECN nr. 1018/1982) M.L.

Gazificarea lignitului tinde să devină o realitate

La o conferinţă internaţională ce a avut loc la Londra la începutul acestui an, cu tema: piaţa mondială a cărbunelui, s-a prezentat o serie de referate axate pe posibilităţile tehnice şi economice de valorificare a cărbunilor în ţările vest-europene.
Din referatele prezentate se desprinde faptul că: toate procedeele de gazificare a cărbunilor se pot clasifica în două mari grupe, şi anume procedee autotermice şi procedee alotermice.
În procedeele autotermice cărbunele este gazificat în prezenţa oxigenului şi a vaporilor de apă, cu formarea unui amestec de oxid de carbon şi hidrogen. Căldura de reacţie necesară temperaturii de gazificare de 900—1500°C se realizează prin combustia unei părţi a cărbunelui introdus în reactorul de gazificare. În procedeele alotermice, căldura necesară gazificării este realizată în afara reactorului de gazificare.
Cele mai importante procedee autotermice sînt procedeul Lurgi, procedeul Koppers-Totzek şi procedeul Winkler din care, în primul procedeu, gazificarea decurge în pat fix, în al doilea, prin curgere antrenată, iar în al treilea decurge în pat fluidizat. În experimentările făcute pe instalaţii semiindustriale la procedeele Lurgi şi Winkler s-a ajuns la concluzia că, în condiţiile actuale, acestea au devenit rentabile chiar pe piaţa vest-europeană, folosind ca materii prime cărbunele brun. Cercetări mai recente, efectuate tot în R.F. Germania, au demonstrat însă că lignitul este şi mai avantajos pentru gazificare decît cărbunele brun, datorită costului mai redus de extracţie al acestuia.
Nu acelaşi lucru se poate spune şi despre lichefierea cărbunilor. Cercetările efectuate în ultimii ani pentru îmbunătăţirea vechilor procedee de lichefiere, abandonate în anii de după cel de-al doilea război mondial, duc la concluzia că, deşi îmbunătăţirile aduse sînt substanţiale, costul litrului de benzină rezultat prin lichefierea cărbunilor revine la 1,82 mărci faţă de 1,42 mărci cît revine benzina din ţiţei. În situaţii similare se află şi costurile motorinei sau ale altor combustibili lichizi.
Din aceste motive, lichefierea cărbunilor în ţările vest-europene nu este încă industrializabilă. Aceste costuri pot fi reduse dacă se foloseşte ca materie primă cărbunele din import, care rezultă la preţuri mai mici decît costul extracţiei cărbunilor din zăcămintele proprii, dar o astfel de soluţie nu asigură o independenţă energetică a ţărilor vest-europene, după cum nu o asigură nici importul de ţiţei. Acestea sînt motivele pentru care cercetările legate de lichefierea cărbunilor continuă, în vederea realizării unor procedee şi mai eficiente.
(ECN nr. 1017/1982) M.L.

Cercetări privind utilizarea tetraetilplumbului în benzine

Dezvoltarea producţiei de autoturisme şi folosirea în cantităţi tot mai mari a tetraetilplumbului ca agent antidetonant au generat în ultimii ani, cercetări privind influenţa poluării atmosferei cu gaze de ardere în care plumbul se regăseşte răspîndit sub formă de particule fine de oxizi.
Astfel, la Congresul mondial de psihiatrie biologică care a avut loc la Stockholm la sfîrşitul anului trecut, un grup de cercetători nord-americani au determinat conţinutul de plumb al dinţilor la 2000 de şcolari, şi au stabilit că la copiii ce trăiesc în zonele cu circulaţie intensă şi care au avut un conţinut de plumb ridicat în sînge şi în dinţi s-a constatat o inteligenţă mai redusă şi o comportare neadaptabilă, în comparaţie cu copiii care au trăit în zone cu circulaţie redusă şi al căror conţinut de plumb în dinţi a fost practic nul.
O altă cercetare efectuată în California asupra unor copii în vîrstă de 1—6 ani a dus la concluzia că aceştia au suferit modificări cerebrale chiar atunci cînd

conținutul de plumb în sînge a fost de 0,07 p.p.m., deși, de exemplu, Ministerul Sănătății și Asigurărilor Sociale din Anglia a stabilit ca limită maximă nepericuloasă o cantitate de plumb în sînge de cinci ori mai mare (0,35 p.p.m.). În Anglia s-au făcut cercetări privind efectul plumbului din atmosfera poluată a marilor orașe asupra femeilor gravide, ajungîndu-se la concluzia că acesta provoacă nașteri premature sau malformații congenitale.

Toate aceste concluzii au generat în Anglia vii discuții în Camera Comunelor în vederea legiferării unor noi restricții privind utilizarea tetraetilplumbului în benzină. Proiectul de lege elaborat la începutul acestui an prevede în principal următoarele restricții:

— folosirea unui adaos de maximum 0,15 g tetraetilplumb la litrul de benzină pînă cel mai tîrziu în anul 1985 și folosirea acestei benzine etilate numai la autoturismele acum în circulație;

— modificarea motoarelor cu benzină, astfel ca pînă cel mai tîrziu în anul 1985 să nu se mai fabrice autoturisme care să necesite pentru funcționarea lor benzine etilate;

— lansarea pe piață a unor benzine neetilate, astfel ca pînă cel mai tîrziu în anul 1985 acestea să devină singurele benzine ce se vînd automobiliștilor;

— crearea prin impozite suplimentare la benzina etilată și prin reducerea de impozite la benzina neetilată a unor diferențe sensibile de prețuri de vînzare care să stimuleze consumul de benzină neetilată;

— organizarea unui sistem activ de supraveghere a utilizării în general a plumbului și introducerea imediată a unor măsuri eficiente pentru reducerea poluării mediului înconjurător cu plumb sau cu derivați ai acestuia.

(ECN nr. 1017/1982) M.L.

Procedeul Poli de fabricare a îngrășămintelor fosfatice

Îngrășămintele fosfatice se produc prin tratarea uscată a rocii fosfatice cu trioxid de sulf. Reacția gaz-solid are loc autotermic într-un singur aranjament în contracurent, într-un reactor, avînd la bază un proiect simplu. La început se usucă roca fosfatică de alimentare și apoi are loc reacția cu trioxid de sulf gazos. Roca fosfatică măcinată intră în reactor, raportul fiind menținut automat la un nivel stoichiometric.

Produsul care iese din reactor, sub formă de pulbere, este răcit într-un răcitor cu diafragmă și ambalat, sau granulat sau amestecat cu alte îngrășăminte și apoi ambalat. Gazele care ies din reactor trec printr-un filtru uscat; praful îndepărtat este apoi returnat în reactor. Gazele evacuate nu conțin trioxid de sulf și sînt ușor de curățat prin metode umede. Avantajele acestui procedeu sînt următoarele: un consum mai mic de materii prime și de energie și cheltuieli de investiții mai scăzute. Instalația este foarte simplu de construit și poate fi făcută din materiale standard disponibile pe piață. Procedeul nu este sensibil la impuritățile prezente în roca fosfatică care poate fi improprie pentru instalațiile care utilizează procedeul umed.

Phosph. nr. 118, mart-apr. 1982, p. 29

L.B.

Procedeu pentru reciclarea acidului rezidual la fabricarea acidului sulfuric

Acest procedeu a fost pus la punct de Grillo-Werke și are o singură limitare care se referă la impuritățile conținute de acidul rezidual — metale alcaline și compuși de pămînturi alcaline — care atunci cînd sînt prezente atacă cărămizile refractare. Procedeul cuprinde trei trepte principale — cuptorul de descompunere, o cameră de reacție intermediară și două camere de combustie. În cuptorul de descompunere rotativ, un strat de cocs este menținut la temperatura de 400—1000°C și acidul rezidual este alimentat (fără atomizare) prin partea de sus împreună cu o oarecare cantitate de sulf elementar. În prima treaptă apa este evaporată și acidul sulfuric se descompune. Se suflă aer prin partea de de sus a cuptorului pentru a dezvolta cantitatea necesară de căldură și a menține temperatura dorită. În acest fel se menține o atmosferă puternic reducătoare și se obține un gaz care conține S, H_2S, CoS, CO și hidrocarburi împreună cu SO_2, SO_3 și vapori de H_2SO_4 nedescompuși. Amestecul de gaz care iese din cuptorul rotativ (900—1000°C) intră în camera intermediară unde se mai adaugă aer (10-15% din total) pentru a iniția combustia. Chiar dacă temperatura în camera intermediară urcă la 1200—1300°C atmosfera rămîne încă reducătoare și tot trioxidul de sulf este descompus. De asemenea este prezentă formarea oxizilor de azot, iar hidrocarburile superioare sînt cracate în molecule mai mici care ard mult mai ușor în camerele de combustie următoare. În treapta de combustie în care se utilizează două camere, gazele calde care intră în prima cameră sînt răcite la aproximativ 1100°C prin adăugare de aer rece (25—35% din aerul total). Cum conținutul de surplus de oxigen nu trebuie să depășească 1—2%, gazele de combustie totale sînt complet arse sub temperaturile la care se formează oxizii de azot. În plus, datorită conținutului scăzut de oxigen este oprită formarea trioxidului de sulf. Amestecul combustie este răcit la aproximativ 350°C. Acest gaz poate fi apoi alimentat într-o instalație de acid sulfuric deoarece nu conține virtual impurități.

Sulphur, nr. 159, mart-apr. 1982, p. 45

L.B.

Recuperarea hidrogenului din fluxurile de gaz

Pentru îmbunătățirea eficienței prelucrării și a economicității procedeului se recomandă să se introducă în proiectul unei instalații de preparare a amoniacului și o instalație de recuperare a hidrogenului din gazele evacuate din ciclul de sinteză. Există mai multe procedee pentru recuperarea hidrogenului din fluxurile de gaz: procedeele criogenice, sistemele bazate pe principiul adsorbției cu oscilații de presiune, trecerea selectivă a gazului printr-o membrană. Ultimul procedeu este utilizat în sistemul cu separator PRISM pus la punct de Monsanto Co. Utilizarea industrială a acestui procedeu a început încă din anul 1979. Principiul de lucru al sistemului cu separator PRISM se bazează pe faptul că moleculele trec printr-o membrană conform cu presiunea parțială a gazului de-a lungul membranei. Trecerea unei molecule printr-o membrană poate fi privită ca un proces în două trepte. Întîi molecula este absorbită pe partea exterioară a membranei și este dizolvată în membrană prin care apoi difuzează, eventual fiind desorbită pe suprafața interioară. Viteza actuală de permeabilitate este astfel determinată de solubilitatea gazului și difuzia gazului prin membrană.

Într-un amestec de gaze, diferiți componenți tind să treacă prin membrană cu viteze diferite chiar dacă presiunile parțiale diferențiale sînt egale. Aceste viteze diferite au dus la utilizarea separatoarelor PRISM; gazele cum sînt hidrogenul și heliul trec prin membrană repede în comparație cu oxidul de carbon, azotul și titanul.

Membrana utilizată în acest separator este o membrană cu fibre goale care conține un substrat de polimer, poros, asimetric, care are proprietăți de separare bune, acoperit cu un polimer, care are o permeabilitate mare. Această combinare conferă membranei viteze de trecere a gazului și caracteristici de separare bune. Limitările impuse de primele tipuri de membrane au fost învinse și în special rezistența la cantitățile mici de contaminanți găsiți adesea în fluxul de gaz (amoniac, hidrogen sulfurat, compuși alifatici și aromatici). De asemenea fibrele goale furnizează o suprafață maximă într-o instalație cu dimensiune minimă.

Nitrogen, nr. 136, mart.-apr. 1982, p. 29.

L.B.

• cooperare-dezvoltare

Societatea Donit din Medvode R.S.F. Iugoslavia, a prevăzut un proiect pentru fabricarea aromaticelor din cărbune.
Se presupune un potenţial de export de aproximativ 3 mil. dolari/an fenoli şi 2 mil. dolari/an alifatice. O parte a instalaţiilor vor fi amplasate la Obilic, Kosovo, unde există o instalaţie de cocsificare. Materiile prime pentru producerea benzenului, toluenului, xilenului, fenolilor şi crezolilor vor fi produse auxiliare ale acestei operaţii Producţia va fi de 15 000 t/an, din care numai fenolii pot reprezenta aproximativ 4 500 t/an.

E.C.N. nr. 1018, febr. 1982, p. 26.

L.B.

La Sitra, în Bahrain, Societatea Snamprogetti va construi un complex nou de amoniac/metanol în valoare de 350 mil. dolari. În prima fază a proiectului se va utiliza tehnologia Uhde pentru instalaţia de 1 000 t/zi amoniac şi procedeul ICI pentru instalaţia de 1 000 t/zi metanol. Intrarea în funcţiune va fi după 32 luni de la semnarea contractului.

E.C.N. nr. 1022, mart. 1982, p. 34

L.B.

Societatea Leonard Process Company a semnat un contract cu Asidken in Kuala Lumpur — Malayesia — pentru furnizarea tehnologiei de preparare a acidului formic. Se va construi o instalaţie cu o capacitate de 20 000 t/an, care va utiliza această tehnologie pentru fabricarea acidului formic din oxid de carbon şi apă. Se estimează ca instalaţia să coste aproximativ 30 mil. dolari şi să intre în funcţiune în anul 1984.

E.C.N. nr. 1021, mart. 1982, p. 29

L.B.

Societatea The British Sulphur Corp. va efectua un studiu de fezabilitate pentru Burundi privind producerea îngrăşămintelor fosfatice din rezervele interne de la Matongo-Bandaga. Obiectivele principale ale studiului sînt: testarea rezervelor de la Mantongo-Bandaga şi cercetarea posibilităţii producerii îngrăşămintelor fosfatice, îngrăşămintelor complexe şi cimentului. Studiul va fi terminat în anul 1983 şi va reprezenta prima treaptă a planului privind exploatarea la scară mare a resurselor minerale naturale. Pînă în prezent, Burundi importa tot necesarul de îngrăşăminte.

Phosph. Potass. nr. 118, mart.-apr., 1982, p. 14

L.B.

In Irak, la Al Qaim, va intra în funcţiune, în acest an, o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 1 500 000 t/an şi una de acid fosforic cu o capacitate de 400 000 t/an. De asemenea, tot în acest an, vor mai intra în producţie o instalaţie de superfosfat, una de fosfat monoamoniacal şi una de îngrăşăminte NPK.
Capacitatea eventuală a complexului va fi de 540 000 t/an. TSP, 250 000 t/an MAP şi 250 000 t/an îngrăşăminte NPK.

Phosph. Potass. nr. 118, mart.-apr. 1982, p. 15

L.B.

Societăţile Lurgi şi Chemotechnik din R.F. Germania vor construi în Filipine o instalaţie de prelucrare chimică a uleiului de cocos, care va fi amplasată la Batangas în provincia Banan. Instalaţia va utiliza tehnologia Lurgi şi va putea produce 30 000 t/an alcooli graşi, 29 000 t/an acizi graşi şi 7 900 t/an glicerină. Unitatea de producere a acizilor graşi va intra în producţie la începutul anului 1984, iar cea de alcooli graşi în anul 1985.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 32

L.B.

Societatea Techmashimport din U.R.S.S. a hotărît să utilizeze procedeul Leonard pentru noua instalaţie de acid formic, proiectată să producă 40 000 t/an. Costul acestei instalaţii este prevăzut a fi de aproximativ 75 mil. dolari, Procedeul Leonard utilizează oxidul de carbon şi apa pentru a produce acid formic şi este competitiv cu procedeul care utilizează acidul clorhidric şi acidul sulfuric în unele aplicaţii şi are avantajul că acidul rezidual sau sarea pot fi uşor înlăturate, deoarece sînt biodegradabile.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 32

L.B.

În Japonia societăţile europene Shell Chemical şi Ciba-Geigy, vor construi o instalaţie de răşini epoxi lichide, care va avea o capacitate de 20 000 t/an. Instalaţia va utiliza cea mai nouă tehnologie şi va intra în funcţiune în anul 1984. Cererea pe piaţa internă, pentru aceste răşini, este prevăzută să crească cu 6% anual, aceasta fiind rezultatul inovaţiilor tehnice din industriile energetică, electronică şi de automobile.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 32

L.B.

Un complex petrochimic va fi construit în Sumatra-Indonezia, la Arun de către societăţile Exxon Chemical din S.U.A. şi Tonen Petrochemical (TSK) din Japonia. Complexul va conţine o instalaţie de cracare a etanului de 350 000 t/an, o instalaţie de polietilenă de densitate joasă de 125 000 t/an şi una de polietilenă de densitate înaltă de 70 000 t/an. Aceasta reprezintă o a doua fază a planului de dezvoltare în trei părţi care prevede utilizarea etanului derivat din zăcămîntul de la Arun. În prima fază este prevăzută extracţia etanului din gazul natural, iar în ultima fază se va construi o instalaţie de clor de 70 000 t/an şi una de clorură de vinil monomer de 110 000 t/an. Un alt contract a fost semnat de curînd cu societăţile Thyssen Pheinsthal Technic şi Kellogg Overseas în valoare de 1,6 mrd. dolari pentru construirea unui complex de fabricare a aromaticelor, care va intra în funcţiune în anul 1987.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 34

L.B.

Societatea Uhde din R. F. Germania va construi la Riyadh în Arabia Saudită o instalaţie de carbură de calciu cu o capacitate de 25 000 t/an. Instalaţia va utiliza procedeul Hoechst-SKW Trostberg şi va intra în funcţiune în anul 1984. Ca materii prime vor fi utilizate cocsul din import şi oxidul de calciu indigen. Produsul va fi utilizat în industria metalurgică.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 34

L.B.

Societatea Dyno din Norvegia va construi în Sumatra o instalaţie pentru producerea formaldehidei şi cleiului. Instalaţia va utiliza tehnologia Dyno, va intra în funcţiune în anul 1983 şi va avea o capacitate de 25 000 t/an. Ea va fi de asemenea capabilă să producă uree şi răşini fenolice. Produsul este destinat a fi utilizat în industria de fibre din Indonezia. Ureea ca meterie primă va fi obţinută intern, iar metanolul şi fenolul vor fi importate.

E.C.N. nr. 1029, apr. 1982, p. 34

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa densităţii şi a temperaturii asupra transportului de electroni şi de cationi în eter dimetilic. A fost studiat efectul momentului de dipol molecular asupra transportului sarcinilor în fluide, prin măsurarea mobilităţii electronilor şi a ionilor în eter dimetilic şi prin compararea comportării lor în amestec cu hidrocarburi. Densitatea fluidului a fost modificată continuu pentru a acoperi un domeniu larg de densităţi, de la cea a vaporilor la densitatea lichidului. Mărirea numărului de molecule din unitatea de volum conduce la o scădere a mobilităţii electronilor şi a ionilor. Raţia de localizare a electronilor în vaporii de eter era de circa patru ori mai mare decît în hidrocarburi nepolare. Electronii formează stări localizate relativ stabile în lichid cînd $n/n_c > 2{,}0$, iar mobilitatea ionilor suferă o tranziţie de la controlul densităţii la controlul viscozităţii cu o mărire corespunzătoare a densităţii. Controlul viscozităţii asupra mobilităţii devine pregnant la valori ale raportului n/n_c mai mari de 2,4.

GEE, N. şi FREEMAN, G. R., Can. J. Chem., **60**, nr. 8, 15 apr. 1982, p. 1034—1043.

I.B.

Metode radiochimice în chimia fizică. Metodele teoretice elaborate pentru elucidarea fenomenelor de chimie a radiaţiilor, rezultatele experimentale obţinute şi metodele aplicate favorizează în mare măsură soluţionarea diferitelor probleme fizico-chimice. În articol se dau cîteva aplicaţii ale acestor metode şi ale rezultatelor lor. Se prezintă principiul de calcul al cineticii de reacţie cu luarea în consideraţie a distribuţiei neomogene a intermediarilor cu viaţa scurtă şi evaluarea valorii constantei de difuziune; determinarea constantelor de viteză de reacţie relativă şi absolută prin metoda radiolizei continue şi în impulsuri; determinarea caracteristicilor fizice şi chimice ale radicalilor liberi, ale ionilor şi ale intermediarilor în stare excitată; studiul radiochimic al sistemelor coloidale; influenţa exercitată asupra vitezei reacţiilor chimice a stării de agregare a cristalelor lichide; proprietăţile electronilor în exces şi relaţiile dintre starea de electroni şi caracteristicile mediului lichid.

SCHILLER, R. şi RODER, M., Magy. Kém, Lapja, **37**, nr. 2, febr. 1982, p. 59—67.

A.W.

Despre tranziţia structurii în formă de reţea a electroliţilor la limita Debye-Hückel. S-a calculat densitatea de sarcini în jurul ionului central, presupunînd o distribuţie normală uşor distorsionată a ionilor în jurul punctelor regulate ale reţelei. Au fost examinate condiţiile, în cazul cărora această distribuţie de sarcini se apropie la diluţia infinită de cea calculată prin teoria Debya-Hückel. Această formă a modelului de reţea atrage după sine, la orice concentraţie finită, oscilaţia norului de sarcini, dar aceste oscilaţii sînt foarte îndepărtate de ionul central în sistemele diluate. În cazul soluţiilor concentrate au fost incluse în calcule şi funcţii de corelare de perechi. Deplasarea maximelor corespunzătoare primilor vecini prezintă o dependenţă de concentraţie mai abruptă decît cea corespunzătoare legii rădăcinii cubice pentru perechi cu sarcini opuse şi mai puţin abruptă pentru cele cu aceeaşi sarcină. Energia în exces calculată concordă bine, la concentraţii mici, cu cea calculată pe baza teoriei HNC şi MSA.

RUFF, I., PÁLINKÁS, G. şi GOMBOS, K., Magy. Kém. Folyoirat, **88**, nr. 1, ian. 1982, p. 7—13.

A.W.

Măsurători de durată de viaţă a pozitronilor şi ale lărgirii Doppler de anihilare pe complecşi de metale tranziţionale. Au fost efectuate măsurători ale duratei de viaţă a pozitronilor şi de lărgire Doppler de anihilare pe 44 compuşi de coordinare solizi. S-au găsit unele corelaţii între durata de viaţă de anihilare (τ_1) şi parametrii de formă a liniei spectrale (L) şi structura chimică a compuşilor. Liganzii de halogenuri erau cei mai activi faţă de pozitroni. Faptul acesta confirmă presupunerea privind formarea posibilă a stării de legătură $[e^+x^-]$ pozitron-halogenură. Durata de viaţă era descrescătoare, iar spectrele de energie de anihilare se lărgeau cu creşterea caracterului negativ al halogenurilor. Liganzii bazici aromatici au afectat interacţiunea pozitron-halogenură în conformitate cu bazicitatea lor şi cerinţa de spaţiu şi astfel, în mod indirect, parametrii de anihilare. În complecşii plani şi tetraedrici, densitatea de electroni la ionul de metal central a afectat direct parametrii de anihilare, în timp ce în complecşii micşti octaedrici doar indirect, prin polarizarea liganzilor de halogenură.

LÉVAY, B., VÁRHELYI, Cs. şi BURGER, K., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 3, 1982, p. 303—311.

A.W.

Date termice pentru amestecurile abur-hidrocarburi. Prima sursă de informaţii privind proprietăţile amestecurilor de abur-hidrocarburi a fost măsurătoarea pVT, deşi pentru amestecurile cu abur, erorile de adsorbţie mari fac dificile determinările experimentale precise. O altă sursă de obţinere a datelor termodinamice au constituit-o măsurătorile calorimetrice. În acest mod s-au determinat cu precizie entalpiile de amestec, calorimetrul în flux folosit putînd fi operat în condiţii izoterme şi la presiuni diferite. Pentru măsurătorile la presiuni scăzute a fost necesară elaborarea unui calorimetru diferenţial în flux de tip special testat pe o serie de 20 de amestecuri binare de *n*-alcani. Cu ajutorul unui astfel de calorimetru s-au determinat entalpiile amestecurilor de abur-azot, abur-*n*-heptan şi abur-argon.

WORMALD, C. J., Hydroc. Process., **61**, nr. 5, mai 1982, p. 137—141.

I.B.

Adaosurile de alcool *terţ*-butilic la amestecurile de metanol—benzină. Sînt prezentate rezultatele obţinute cu amestecuri de benzină—metanol—alcool *terţ*-butilic şi este evidenţiat faptul că adaosurile de alcool *terţ*-butilic minimizează sau chiar elimină multe din caracteristicile fizice nedorite ale amestecurilor de benzină cu metanol. Amestecurile de alcool *terţ*-butilic cu metanol, denumite comercial component de amestec Oxinol, prezintă o serie de avantaje tehnico-economice, dintre care în primul rînd trebuie subliniată toleranţa la conţinutul de apă, adică volumul de apă din benzină care conduce la separarea de faze la o anumită temperatură. Pentru amestecurile de benzină-metanol, conţinutul maxim admisibil de apă este de 0,04% vol., în timp ce în prezenţă de alcool *terţ*-butilic, acest conţinut creşte la 0,2% vol.

GUETENS, E. G., DEJOVINE, J. M. şi YOGIS, G. J., Hydroc. Process., **61**, nr. 5, mai 1982, p. 113—117.

I.B.

Dependenţa de presiune a vitezei de izomerizare a ciclopropanului la 897 K. Izomerizarea ciclopropanului a fost studiată la 897K şi la presiuni cuprinse între 4 şi 406 torr, în reactoare dinamice. Rezultatele obţinute experimental au fost comparate cu cele teoretice folosind ipoteze diferite în ceea ce priveşte structura complexului activat. S-a constatat de asemenea că probabilitatea de dezactivare prin ciocnire se micşorează cu creşterea temperaturii. Energia medie transferată prin coliziune era de 15—23 kJ/mol la 897K, determinată cu metoda Tardy-Rabinowich. Parametrii Arrhenius la presiuni ridicate, ţinînd cont de rezultatele obţinute, erau de $15{,}50 \pm 0{,}14$ pentru log A şi $276{,}0 \pm 2{,}1$ kJ/mol pentru energia de activare, valori care se menţineau în intervalul 690—1038 K.

FURUE, H. şi PACEY, P. D., Can. J. Chem., **60**, nr. 7, 1 apr. 1982, p. 916—920.

I.B.

Cinetica oxidării sulfurii de difenil cu apă oxigenată catalizată de metavanadat de sodiu. Cinetica oxidării sulfurii de difenil, Ph_2S, a fost studiată prin iodometria apei oxigenate în prezența metavanadatului de sodiu, $NaVO_3$. Viteza de reacție a fost exprimată prin relația: $v = k\ [NaVO_3]st.\ [Ph_2S]^2$. Oxidantul efectiv poate fi atît peroxivanadatul sub formă polimerizată, cît și monomerul, ținînd cont de efectul concentrației catalizatorului asupra vitezei. La o concentrație redusă a catalizatorului, oxidantul principal pare a fi diperoxivanadatul, VO_5^-. Constanta de viteză k_2 din expresia $v = k_2[Ph_2S]^2$ tinde să se micșoreze cu concentrația inițială a apei oxigenate, care se găsește în exces în raport cu catalizatorul. Este discutat mecanismul probabil al reacției de oxidare.

OGATA, Y. și TANAKA, K., Can. J. Chem., **60**, nr. 7, 1 apr. 1982, p. 848—852.

I.B.

Studiul cinetic și de suprafață al oxidării etanului cu protoxid de azot și cu oxigen în prezență de oxid de mangan. Cinetica reacțiilor de oxidare a fost studiată între 573 și 593 K în prezență de oxid de mangan (III) și a condus la ecuația de viteză: $rkabp = {}^{2}_{C_2H_6}\ p_x^2\ (1 + ap_{C_2H_6} + bp_x)^2$, în care p_x reprezintă presiunile parțiale ale protoxidului de azot și oxigenului. Viteza globală a procesului era controlată de interacțiunea speciilor adsorbite pe suprafața catalizatorului, dar influența directă a etanului și a gazului oxidant nu se manifestă decît în etapele următoare ale mecanismului. Pentru analiza curentă a eșantioanelor au fost folosite un microscop electronic, difracția cu raze X a pulberilor, spectroscopia în infraroșu, precum și spectroscopia electronică.

FAIRBRIDGE, C. și ROSS, R. A., Can J. Chem., **60**, nr. 7, 1 apr. 1982, p. 893—897.

I.B.

Carbonilarea alcoolilor terțiari și a α-olefinelor în prezența $BF_3.H_2O$ cu ajutorul formiaților de etil la presiune atmosferică. S-a stabilit experimental că monohidratul trifluorurii de bor, $BF_2.H_2O$, este un catalizator activ în procesul de carbonilare a alcoolilor terțiari cu formiatul de etil, la presiunea atmosferică și la temperaturi de 50—60°C proces din care rezultă esterii etilici ai acizilor carbonilici α,α — ramificați. Carbonilarea α — olefinelor în condiții similare este mai puțin eficientă. Utilizînd drept catalizator $BF_2.D_2O$, a fost stabilit mecanismul reacției de carbonilare a olefinelor și a alcoolilor cu ajutorul formiatului de etil, la presiune atmosferică.

PIROJKOV, S. D., STEPANIAN, A. S., ORDEAN, M. B. și LAPIDUS A. L., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 3, mart. 1982, p. 629—634.

G.G.

Metanarea CO_2 pe catalizator de Rh pe suport. Autorii au examinat sinteza metanului din amestecul gazos $H_2 + CO_2$ pe catalizator de Rh cu suport. Moleculele adsorbite pe suprafata catalizatorului în timpul reacției au fost identificate prin spectroscopie în IR. În cursul hidrogenării CO_2, pe catalizatorul de Rh/Al_2O_3 se formează metan cu o viteză măsurabilă chiar la 443 K. Viteza formării de metan, în cazul Rh/Al_2O_3 poate fi descrisă prin ecuația $N_{CH_4} = 2{,}69 \cdot 10^6 \exp.(-67{,}8/RT) p_{H_2}^{0{,}61} \cdot p_{CO_2}^{0{,}26}$. Comparînd activitatea specifică a Rh/Al_2O_3 în reacțiile $H_2 + CO$ și $H_2 + CO_2$ se constată că hidrogenarea CO_2 are loc mult mai rapid decît a CO. Cercetările efectuate au arătat că suportul are o influență considerabilă asupra activității specifice a Rh-lui. Cel mai eficace suport s-a dovedit a fi TiO_2, cel mai puțin eficace SiO_2. Prin metoda spectroscopiei în IR autorii au dovedit prezența în timpul reacției, pe suprafața catalizatorului a CO legat liniar (de acei atomi de metal, de care se leagă și hidrogen) și a unor grupe de formiat. Cercetările au arătat că, grupele de formiat de suprafață se așează nu pe Rh, ci mai curînd pe suport. După părerea autorilor, prima treaptă a reacției este disocierea CO_2 promovată de hidrogenul adsorbit. Faza următoare este disocierea CO format, rezultînd carbon activ superficial, a cărui hidrogenare reprezintă pasul cel mai important sub aspectul formării CH_4.

SOLYMOSI, F., ERDÖHELYI, A. și BÁNSÁGI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 1, ian. 1982, p. 18—27.

A.W.

Reacțiile catalitice ale CO_2. Hidrogenarea CO_2 la metan pe catalizatori de Ru pe suport. Prin determinări spectroscopice în IR autorii au arătat că, prin interacțiunea dintre $H_2 + CO_2$ pe catalizator de Ru pe suport, la temperatură joasă, precum și în reacția catalitică ce are loc la o temperatură mai ridicată se formează CO adsorbit și ioni de formiat. Banda de absorbție a CO adsorbit apare la o frecvență mai mică (1990—2000 cm^{-1}) decît în cursul adsorbției CO pur (2030—2040 cm^{-1}). Această deplasare este atribuită de autori adsorbției hidrogenului pe același atom de metal. precum și acțiunii cărbunelui format în cursul reacției. Pe baza rezultatelor obținute de ei, autorii presupun că ionii de formiat se formează pe Ru, dar migrează rapid pe purtător. Hidrogenarea CO_2 pe Ru/Al_2O_3 are loc cu o viteză măsurabilă chiar pe la 440 K, formîndu-se în majoritate CH_4. În cursul reacției, autorii au observat depunere de cărbune pe suprafața catalizatorului. Cantitatea de cărbune superficial format este cu aproximativ 1,5 ordine de mărime mai mică decît cea formată pe același catalizator în reacția $CO + H_2$. Viteza de formare a metanului pe Ru/Al_2O_3 este dată de expresia: $N_{CH_4} = 2{,}76\ 10^6 \exp(-67{,}4/RT) P_{H_2} \cdot P_{CO_2}^{0{,}47}$. Se propune un mecanism de reacție, în care se presupune că hidrogenarea dioxidului de carbon la metan are loc prin formare de cărbune de suprafață și hidrogenarea acestuia.

ERDÖHELYI, A., KOCSIS, M. și SOLYMOSI, F., Magy, Kém. Folyóirat **88**, nr. 3, mart. 1982, p. 97—104.

A.W.

Catalizator pentru fluorurarea unor compuși organici cu clor. Oxidul cromic este unul din cei mai folosiți catalizatori pentru fluorurarea eterogenă a unor compuși organici cu clor, însă deseori prezintă dezavantaje cum ar fi faptul că este activ numai la un număr limitat de compuși cu clor sau faptul că se dezactivează rapid. Articolul se ocupă cu prepararea oxidului cromic după o metodă specifică și cu proprietățile de fluorurare catalitice avantajoase ale acestui oxid. Metoda de preparare se bazează pe precipitarea hidroxidului cromic dintr-o soluție de sare cromică cu hidroxid de amoniu, la temperatura camerei și la *p*H de 8,8—9,0. După diluare și sedimentare, suspensia de hidroxid cromic este filtrată și apoi uscată și în final calcinată la 450—550°C. Pentru evaluarea activității catalitice, oxidul cromic este preferabil a fi folosit sub formă de granule sau pelete. Pentru stabilirea condițiilor în vederea realizării unei activități catalitice optime au fost urmărite: influența concentrației inițiale a soluției de sare cromică, temperatura de precipitare a sării aromice, spălarea hidroxidului în vederea îndepărtării impurităților ionice, temperatura de calcinare. Dintre sărurile cromice, cele mai bune rezultate au fost obținute cu alaunul de crom. Din investigațiile efectuate cu oxidul cromic preparat a rezultat că el are o bună activitate de fluorurare catalitică a diferitilor clorocarboni testați; rezultatele s-au menținut stabile pentru sute de ore de fluorurare; catalizatorul s-a dovedit satisfăcător și la fluorurarea hexacloracetonei într-o instalație pilot, timp de cîteva mii de ore.

MARANGONI, L., RASIA, G., GERVASUTTI, C. și COLOMBO, L., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 3, mart. 1982, p. 135—140.

E.B.

Proprietățile catalitice ale oxizilor micști de tip perovschit, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Anterior, autorii au stabilit că $La_{1-x}Sr_x\ CoO_3$ ($x = 0$—0,4) au mare activitate catalitică pentru oxidarea C_3H_8, CH_4 și CO. Cel mai activ este $La_{0,8}\ Sr_{0,2}\ CoO_3$ calcinat la 850°C, activitatea lui fiind comparabilă sau mai mare ca cea a catalizatorilor de Pt, Pd și Ni. Există, însă, puține studii cu privire la mecanismul reacției și reactivitatea speciilor de oxigen a oxizilor micști de tip perovschit în ceea ce privește activitatea catalitică

pentru reacţiile de oxidare. În lucrarea prezentă se studiază reactivitatea şi difuzivitatea oxigenului, în toată masa şi la suprafaţă în $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ în vederea lămuririi relaţiei între aceste proprietăţi şi acţiunea catalitică. S-a dat atenţie specială influenţei substituţiei Sr^{2+} şi temperaturii de calcinare asupra reactivităţii şi proprietăţilor înrudite ale oxigenului. S-a constatat că în oxizi micşti de tip perovschit, $La_{1-x}Sr_x$ CoO3, reactivitatea oxigenului din matrice, desorbţia oxigenului şi reducerea tinde să devină mai favorabilă cînd conţinutul în Sr^{2+}, x, creşte. Aceasta se datoreşte formării de Co^{4+} nestabil şi potenţialului chimic ridicat al oxigenului din matrice. Are loc o trecere de Co^{4+} nestabil în Co^{3+} atunci cînd oxigenul este desorbit şi se formează locuri libere de oxigen. Cînd numărul acestor locuri libere creşte, difuziunea oxigenului din matrice de la interior la suprafaţă se produce mai uşor. Chiar la presiunea atmosferică există locuri libere de oxigen şi cantitatea lor creşte cu x. De aceea viteza de echilibrare izotopică a oxigenului şi schimbul între oxigenul gazos şi cel din matrice creşte cu x.

NAKAMURA, T., MISOTO, M. şi YONEDA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, nr. 2, febr. 1982, p. 394—399.

E.B.

Cercetarea proprietăţilor catalitice ale borosilicaţilor cu conţinut ridicat de silice. S-a cercetat o nouă clasă de catalizatori (borosilicaţii cu conţinut ridicat de silice) care prezintă proprietăţi catalitice asemănătoare celor ale zeoliţilor, asociate cu o serie de proprietăţi specifice. Catalizatorul de borosilicat silicios cristalin s-a preparat prin precipitare din soluţii şi, după calcinare la 550°C, avea compoziţia: 96,4% SiO_2, 3,5% B_2O_3; 0,1% Na_2O; SiO_2/B_2O_3 = 31,7. S-a stabilit experimental că borosilicatul cu compoziţia arătată prezintă o puternică activitate catalitică în procesele de aromatizare a hidrocarburilor nesaturate, inclusiv a etilenei (randamente de 93—99%, la 450°C). S-a constatat de asemenea o acţiune selectivă intensă a borosilicatului cercetat faţă de alchenele C_2—C_6 şi ciclenele C_5-C_6, precum şi faţă de alcanii şi ciclanii corespunzători.

BRAGHIN, O. V., VASINA, T. V., LUTOVINOVA, V. N. ş.a., Izv. Akad Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 3, mart. 1982, p. 626—629.

G.G.

Elaborarea unui catalizator pentru procesele de obţinere a γ-butirolactonei şi a tetrahidrofuranului. Hidrogenarea catalitică a anhidridei maleice constituie una din metodele de perspectivă pentru producerea γ-butirolactamei, şi, de asemenea, a 1,4-butandiolului şi a tetrahidrofuranului. S-a stabilit că utilizarea catalizatorilor industriali uzuali în sintezele de mai sus, se caracterizează printr-o insuficientă selectivitate şi stabilitate. Cercetările pe linia ameliorării catalizatorilor industriali (pe bază de Ni depus pe SiO_2) au fost efectuate prin introducerea în aceştia a unor metale, cu rol de modificatori (Co, Fe, Cu, Re, Mo, W, V, Mn, Al) Rezultate optime s-au obţinut pe catalizatorul Ni-V-Al_2O_3-SiO_2 (în raport gravimetric de 20:1:5:20), redus la temperatura de 750°C.

DÎŞLIS, V. D., LOKTEV. S. M. şi KAŢOBAŞVILI, V. I., Him. Prom. nr. 3, mart. 1982, p. 135—138.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fluometrică a aluminiului (III) şi cadmiului (II) prin extracţia cu solvent a complexului ternar format din ionul metalului, acidul 8-hidroxi-5-chinolinsulfuric şi ionul de metil- trioctilamoniu. Acidul 8-hidroxi-5-chinolinsulfuric formează cu ioni ai diferitelor metale complecşi solubili în apă, care emit o puternică fluorescenţă. În articol se descrie microdeterminarea fluometrică a aluminiului (III) şi cadmiului (II) pe baza formării complexului ternar dintre ionul de metal, acidul 8-hidroxi-5-chinolinsulfonic şi ionul de metiltrioctilamoniu. Extractul în cloroform al acestui complex ternar prezintă un maxim de excitaţie la 396 nm şi un maxim de emisie de fluorescenţă la 501 nm, în cazul complexului de aluminiu, respectiv la 400 nm şi 524 nm, în cazul complexului de cadmiu. Au fost urmărite influenţele cantităţii de acid 8-hidroxi-5-chinolinsulfonic, cantităţii de clorură de metiltrioctilamoniu, *p*H-ului duratei de agitare şi a naturii solventului de extracţie. Din curbele de calibrare rezultă o bună proporţionalitate între intensitatea fluorescenţei şi concentraţia în ion de metal între 0,1 şi 2,0 respectiv 1,0 şi 10,0 μg, în cazul aluminiului (III), respectiv cadmiului (II), liniaritatea fiind încă acceptabilă pînă la 5,0 μg pentru aluminiu (III), respectiv 30,0 μg pentru cadmiu (II) Devierea relativă standard observată a fost 1,8 pentru 5 μg aluminiu şi 1,1 pentru 10,0 μg cadmiu (au fost efectuate patru măsurători). În final a fost studiată influenţa a 16 cationi asupra determinării aluminiului (III) şi cadmiului (II) după metoda propusă.

KONDOH, Y., KATAOKA, M. şi KAMBARA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 2, febr. 1982, p. 434—436.

E.B.

Separarea constituenţilor de selenură din probe de selenură conţinînd seleniu elementar. Au fost studiate condiţiile de reacţie pentru determinarea seleniului din probe care conţin selenură, seleniu elementar, seleniţi şi selenaţi. Determinarea se bazează pe trecerea seleniului din probe în acid selenhidric, care este gaz şi se degajă selectiv din probe, şi captarea lui în absorbanţi. Condiţiile optime pentru generarea hidrurii sînt: tratarea probelor măcinate cu soluţie de acid clorhidric 6 M; temperatura de reacţie de 170°C; durata de 40 min; folosirea de azot drept gaz purtător; o soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 M cu mic adaos de peroxid de hidrogen 30% drept absorbant. Seleniul recuperat a fost 82,4±6,3%.

TAMARI, Y., HIRAKI, K. şi NISHIKAWA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, nr. 1, ian. 1982, p. 101—103.

E.B.

Metode fotocolorimetrice rapide pentru determinarea fierului în aliajele de cupru. Majoritatea metodelor analitice actuale pentru determinarea fotocolorimetrică a fierului implică precipitarea prealabilă a fierului cu amoniac, ceea ce îngreuiează determinarea. Au fost elaborate o serie de metode mai simple şi rapide de determinare a Fe, şi anume: 1. metoda fotocolorimetrică cu acetilacetona şi de asemenea, cu acid sulfosalicilic şi alţi reactivi asemănători, fără separarea cuprului; 2. metoda de extracţie, urmată de fotocolorimetrare, sub formă de complex fero-antipirinorodanură; 3. metoda de extracţie urmată de fotocolorimetrare, cu acetilacetonă; 4. fotocolorimetrare, după separarea prin metodă rapidă a fierului cu amoniac. Se descriu metodele de lucru pentru variantele arătate.

PIATNIŢKI, I. V., SIMONENKO, V. I. şi KOVALCIUK, L. I., Zav. Lab., 48, nr. 3, mart. 1982, p. 8—11.

G.G.

Determinarea wolframului în feromolibden prin extracţie şi fotometrare. S-a pus la punct o nouă metodă pentru determinarea microcantităţilor de wolfram în feromolibden. Metoda se bazează pe extracţia wolframului din proba solubilizată cu bromură de cetiltrimetilamoniu, urmată de fotocolorimetrare, în prezenţă de sulfocianură de potasiu, la $\lambda = 400$—410 nm. Metoda se caracterizează prin selectivitate şi precizie.

AGRANOVICI, T. V. şi SUTAŞKOVA, N. V., Zav. Lab., 48, nr. 3, mart. 1982, p. 11—12.

G.G.

Dezvoltarea metodei electrolizei interne. Metoda electrolizei interne se aplică soluţiilor de electrolit fără alimentare cu curent de la o sursă exterioară, funcţionarea celulei fiind similară cu cea a unui element galvanic. Se arată posibilitatea aplicării acestei metode, simple şi eficiente, pentru separarea şi determinarea analitică a unor elemente. Metoda poate fi aplicată în două variante: cu şi

fără diafragmă. Metoda a dat rezultate bune şi în procesul de concentrare a elementelor în vederea analizei spectrale sau cromatografice şi potenţiometrice.

POPOVA, E., Him. Ind. (Sofia), nr. 2, 1982, p. 66—70.

G.G.

Determinarea directă a conţinutului de bor şi de apă al materialelor cu boraţi. Autorul a elaborat o metodă pentru determinarea rapidă şi directă a conţinutului de bor şi de apă al materiilor prime şi produse industriale conţinînd boraţi. Principiul metodei constă în titrarea cu reactiv Karl-Fischer, într-un amestec anhidru de metanol-etilenglicol, proba iniţială, respectiv pe cea calcinată pînă la eliminarea apei. Cunoscîndu-se activitatea reactivului de titrare raportată la bor şi la apă, cele două componente pot fi determinate în probele de borat, fără dezagregare şi fără separare chimică, cu o precizie satisfăcătoare (devierea standard relativă $\pm$0,5—0,7%).

IKRÉNXI, K., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 3, mart. 1982, p. 119—120

W.A.

Determinarea mercurului, după îmbogăţire prin extracţie, prin atomizare electrotermică. Autorii au examinat comportarea la absorbţia atomică, în cuve de grafit, a diferiţilor compuşi de mercur. Ei au constatat că, în cazul compuşilor de mercur solubili în apă, volatili (de exemplu azotat, clorură), apar pierderi însemnate chiar la uscarea picăturilor. Sub formă de sulfură de mercur coloidală, însă, mercurul poate fi reţinut pînă la aproximativ 200°C, după care poate fi determinat prin atomizare la o temperatură relativ scăzută. Un efect perturbant pot exercita însă, de exemplu, alte metale, care se volatilizează odată cu mercurul şi formează precipitat de sulfură. Sub acest aspect este mai avantajoasă formarea şi extracţia ditizonatului de mercur. Această din urmă metodă a fost utilizată de autori pentru determinarea mercurului aflat într-o cantitate de ordinul nanogramelor în extractul conţinutului de mercur al apelor reziduale şi al nămolurilor de ape reziduale.

HALÁSZ, A., POLYÁK, K. şi GEGUS, E., Magy. Kém. Folyóirat, 88, nr. 3, mart. 1982, p. 139—143.

W.A.

Determinarea directă a elementelor în urme în soluţii de poliacrilamidă prin spectrofotometrie de absorbţie atomică în flacără, 1. Efectul de matrice al polimerilor. Studiul tratează determinarea elementelor în urme din soluţiile de poliacrilamidă prin spectrometrie directă de absorbţie atomică în flacără şi, în acest cadru, efectul de matrice dezavantajos al polimerilor. S-a utilizat corelaţia de tip pentru evaluarea datelor experimentale. S-a constatat că semnalul de absorbţie descreşte apreciabil în prezenţa polimerilor, depinzînd de tipul şi concentraţia polimerului. Explicaţia efectului de matrice al polimerilor trebuie căutată în procesul de nebulizare, în primul rînd în descreşterea ratei de absorbţie. Clorura de sodiu reduce efectul de matrice al polimerilor prin influenţa ei asupra viscozităţii soluţiei şi, în consecinţă, asupra ratei de absorbţie. Autorul atribuie diminuarea ratei de absorbţie unei creşteri a viscozităţii soluţiilor de polimeri şi, în general, modificărilor în structura soluţiei. În consecinţă, este avantajos la analiza directă de absorbţie atomică în flacără a soluţiilor de polimeri, ca soluţia testată să conţină numai un polimer de tip cunoscut şi clorură de sodiu într-o concentraţie de 1,5—2,5 $g.dm^{-3}$. Conform datelor experimentale, rata de absorbţie poate fi utilizată pentru corectarea curbelor analitice.

LAKATOS, I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **109**, nr. 3, 1982, p. 313—325.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţia în fază de vapori a triclorurii de aluminiu cu oxigen, în prezenţă de vapori de apă, şi proprietăţile oxidului de aluminiu format. A fost studiată reacţia $AlCl_3$ în stare gazoasă cu oxigen conţinînd 2—5% vol vapori de apă, în domeniul de temperatură de 200—1 000°C precum şi tranziţiile termice ale Al_2O_3 format în diferite condiţii. Rezultatele obţinute arată că la 200°C, are loc numai reacţia dintre $AlCl_3$ gazoasă cu H_2O, indiferent de conţinutul de H_2O în oxigen. La 400—900°C, toată H_2O introdusă reacţionează cu $AlCl_3$ şi, de asemenea, are loc şi reacţia dintre $AlCl_3$ gazoasă cu oxigen. Cantitatea de Cl_2 format în reacţie creşte simţitor peste 800°C. La 1 000°C, rezultă Cl_2 şi HCl, indiferent de conţinutul de H_2O din oxigen. Acest fapt arată că procentul de $AlCl_3$ reacţionat creşte de la 100 la 1 000°C. S-a găsit, de asemenea, că o parte de H_2O introdusă nu reacţionează cu $AlCl_3$ gazoasă la 1000°C. De aici rezultă că la reacţia în fază de vapori a $AlCl_3$ cu oxigen, în prezenţă de H_2O, reacţia dintre $AlCl_3$ cu H_2O are loc mai ales sub circa 900°C. iar reacţia cu oxigen, mai ales la 1 000°C. Produsele de reacţie, în fază gazoasă, dintre $AlCl_3$ şi oxigen conţinînd H_2O, la temperaturi peste 400°C au fost examinate prin analize cu raze X, termogravimetrie şi analize termodiferenţiale. Rezultatele au arătat că prin reacţia dintre $AlCl_3$ cu oxigen conţinînd 5%-vol. H_2O rezultă Al_2O_3 la 400—600°C, Al_2O_3 amorf conţinînd γ-Al_2O_3 slab cristalizat la 800°C, γ-Al_2O_2 conţinînd Al_2O_3 amorf la 900°C şi un amestec de γ-Al_2O_3 şi δ-Al_2O_3 la 1 000°C. S-a observat, de asemenea că Al_2O_3 format sub 800°C include oxiclorura de aluminiu, care, la încălzire se descompune în γ-Al_2O_3 cu dezvoltare de $AlCl_2$ în apropiere de 830°C. La fel se comportă Al_2O_3 rezultat din reacţia dintre $AlCl_3$ cu oxigen conţinînd 2% H_2O. Dacă se încălzeşte Al_2O_3 format la 400 şi 600°C, în atmosferă de argon şi în aer, au loc tranziţii amorfe: $\xrightarrow{\text{circa } 700°C} \chi \xrightarrow{\text{circa } 800°C} K \xrightarrow{\text{circa } 1000°C} \alpha$ În cazul γ-Al_2O_3 conţinînd Al_2O_3 amorf, format la 900°C, şi al amestecului de γ-Al_2O_2 şi δ-Al_2O_3, format la 1 000°C, se consideră că prin încălzirea γ-Al_2O_3 are loc o tranziţie α: $\gamma \xrightarrow{\text{circa } 900°C} \delta \xrightarrow{\text{circa } 1\,000°C} \theta \xrightarrow{\text{circa } 1\,000°C} \alpha$. Dacă se încălzeşte Al_2O_3 amorf conţinînd γ-Al_2O_3 slab cristalizat, format la 800°C, au loc ambele tranziţii amorfe: $\rightarrow \chi \rightarrow k \rightarrow \alpha$ şi $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$.

SHOJI, Y., MATSUZAKI, R. şi SAERI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 nr. 2 febr. 1982, p. 437—440.

E.B.

Prepararea şi proprietăţile unui zeolit de tip Y dezaluminat. Îndepărtarea atomilor de aluminiu tetracoordinaţi din zeoliţi de tip Y, faujasit, a fost efectuată de diverşi cercetători. Autorii au ales pentru acest scop trei metode de tratare a faujasitului, şi anume: tratarea faujasitului cu o soluţie tampon de acid acetic-acetat de sodiu la *p*H-uri cuprinse între 0,47 şi 4,05; tratarea cu un amestec de soluţie tampon (acid acetic-acetat de sodiu) şi sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (Na_2H_2EDTA), la *p*H 3,21—3,61; tratare cu H_2EDTA în extractor Soxhlet modificat. Cristalinitatea probelor dezaluminate a fost studiată cu analiza de difracţie de raze X. Se conclude că reactivul de dezaluminare a faujitului trebuie să fie slab acid şi să posede capacitate de chelatare cu cationii de aluminiu. Pentru studiul lor, autorii au folosit un faujasit cu raport molar silice/alumină de 4,75. Ei au constatat că 23 din 57 de atomi de aluminiu din celula elementară pot fi extraşi cu menţinerea unei cristalinităţi ridicate. Dezaluminarea şi formarea unei părţi amorfe din zeolit de tip Y progresează fără o distrugere însemnată a formei şi reducere a mărimii particulelor pseudomorfe. Analiza izotermelor de adsorbţie arată că mai mult de 66% din colivii α se menţin în probe aproape amorfe chiar dacă dezaluminarea este aproape 75%. Au fost examinate de asemenea şi căldurile de imersare în apă a probelor dezaluminate. S-a constatat că tăria acidă a suprafeţei creşte puţin odată cu dezaluminarea.

YOSHIDA, A., NAKAMOTO, H., OKANISHI, K. şi TSURU, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 2, febr. 1982, p. 581—586.

E.B.

Influenţa activării mecanice asupra reacţiei zirconului cu fluosilicatul de potasiu. S-a cercetat influenţa activării mecanice asupra reacţiei zirconului (cu un

conținut de 65% ZrO_2) cu K_2SiF_6. Activarea concentratului de zircon s-a făcut într-o moară centrifugală planetară, timp de 15 minute, pînă la atingerea unei suprafețe specifice a materialului măcinat de 15—10 m^2/g. S-a constatat că activarea intensifică reacția de atac a zirconului cu K_2SiF_6, descompunerea avînd loc la temperatura de 600—650°C, deci cu circa 50°C mai jos decît în cazul materialului neactivat.

ZELIKMAN, A. N., VOLDMAN, G. M., ERMILOV, A. G. și PONOMAREVA, L. P., Izv. VUZ, Tvetnaia Metallurghia, nr. 2, 1982, p. 59—62.

G.G.

Complecși arencarbonilici ai rodiului. Au fost preparați complecșii $[Rh(C_6Me_6)CO)_2]PF_6$ și $[Rh(C_6Me_6)(CO)PPh_3]PF_6$ din reacția $[RhCl(CO)_2]_2$ și $[RhCl(CO)\ PPh_3]_2$ cu $AgPF_6$ în prezență de hexametilbenzen. A fost preparat de asemenea și derivatul complex $[Rh(C_6Me_6)(CO)P(p\text{-}MeC_6H_4)_2]\ PF_6$ și a fost studiată reactivitatea acestor complecși rodiu-hexametilbenzen-carbonilici prin adiția piridinei, care provoacă o deplasare imediată a hexametilbenzenului coordinat. Reacțiile acestor complecși cu reactivi nucleofili, acetilacetonat sau pirazolat, în prezență de trietilamină, conduc la derivați neutri de tipul $[RhA(CO)L]_x$, în care A = CO sau PPh_3, A = acac sau trop, x = 1, A = pZ la x = 2. Complecșii preparați au fost izolați ca solide microcristaline de culoare ușor portocalie și păstrați în acetonă în proporție de 1:1.

VALDERRAMA, M. și ORO, L. A., Can. J. Chem., 60, nr. 8, 15 apr. 1982, p. 1044—1047.

I.B.

Formarea chelaților metalici cu acizi hidroxicarboxilici substituiți cu sulf. Formarea complecșilor de beriliu (II), cupru (II) și aluminiu (III) cu acidul 1,7-dihidroxi-4-sulf-2-naftoic a fost studiată în soluții apoase la o tărie ionică de 0,5 asigurată cu perclorat de sodiu la 25°C. Scopul lucrării a fost determinarea compoziției și a stabilității speciilor formate în următoarele sisteme de echilibru: H^+ — ligand, Be^{2+} — ligand, Cu^{2+} — ligand și Al^{3+} — ligand. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute cu alți acizi pentru stabilirea efectului grupei hidroxilice neinfluențate de substituenți asupra protonării și a formării de complecși metalici de către liganzii de tip salicilic. Ca metode experimentale s-au folosit titrarea potențiometrică și spectrofotometria.

LAJUNEN, L. H. și KOPSA-MOILANEN, V., Finn. Chem Lett., nr. 1—2, 1982, p. 6—9.

I.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Chimia organică la presiune ridicată. 5. Reacții Diels-Alder ale furanului cu esteri acrilici și maleici. În general, factorii sterici au un rol important la determinarea reactivității dienofilelor în reacțiile la presiune ridicată. Autorii au presupus că în reacția Diels-Alder a furanului cu esteri maleic și acrilic, raportul *endo*/*exo* s-ar schimba cu variația alcoxilului în grupa ester, deoarece volumul stării de tranziție pentru adiția *endo* ar crește la mutarea funcției R. Pe baza acestei presupuneri ei au examinat reacția Diels-Alder a furanului cu diferiți esteri acrilici și maleici, la presiuni foarte ridicate. S-a observat că raporturile *endo*/*exo* ale aducților au fost 6:4 pentru esterii acrilici și 8:2 pentru esterii maleici. Aceste raporturi nu au fost substanțial afectate la schimbarea presiunii peste 20 kbar, nici la variația alcoxilului din grupa ester în reacțiile cu esteri acrilici sau maleici. Distribuțiile izomerilor *endo*/*exo* obținute par să fie rezultatul unui control cinetic. Influențele sterice ale unei grupe alcoxil asupra reactivităților dienofilelor au fost cercetate printr-o aproximație cinetică.

KOTSUKI, H., NISHIZAWA, H., OCHI, M. și MATSUOKA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 2, febr. 1982, p. 496—499.

E.B.

Sinteza anioniților de tip imidazolic. Rășinile schimbătoare de ioni care conțin în structura lor cicluri imidazolice prezintă un deosebit interes practic, dată fiind marea lor afinitate pentru ionii metalelor neferoase. Pe linia obținerii acestor rășini, au fost elaborate metode noi pentru sinteza N-vinilimidazolilor, în condiții care elimină pericolul exploziilor, la presiune apropiată de cea atmosferică. Cercetarea caracteristicilor produselor sintetizate a arătat că N-vinilimidazolul și N-vinilbenzimidazolul constituie monomeri de perspectivă pentru sinteza unor rășini schimbătoare de ioni anionice, cu selectivitate ridicată pentru o serie de cationi metalici.

LASKORIN, B. N., JUKOVA, N. G., GRIȘINA, O. N. ș.a., J. Prikl. Him. 55, nr. 3, mart. 1982, p. 555—560.

G.G.

Oxidarea fotochimică a carbazolului în prezență de tetraclorură de carbon. Au fost izolate și identificate produsele de oxidare fotochimică dintre carbazol și tetraclorură de carbon, folosind ca solvent etanolul. Aceasta a permis discutarea mecanismului complex al reacțiilor fotochimice secundare în sistemul carbazol-CCl_4. Etapa fotochimică inițială era transferul electronic al carbazolului la tetraclorura de carbon prin intermediul unui complex de transfer de sarcină excitat, urmat de disocierea eterolitică a unei legături C—Cl cu formarea produselor fotochimice primare. Probabilitatea de formare și de transformare a unor specii tranzitorii depinde în mare măsură de natura mediului de reacție, care dictează de altfel și natura produselor de reacție stabile din punctul de vedere termodinamic. Rezultatele obținute explică modificările observate în spectrul de fluorescență al carbazolului în etanol, în prezență de CCl_4 în timpul iradierii.

ZELENT, B. și DUROCHER, G., Can. J. Chem., 60, nr. 8, 15 apr. 1982, p. 945—956.

I.B.

Polimeri de adiție epoxid-amină liniari, cu masă moleculară mare. Un nou interes preparativ pentru adiția epoxid-amină a fost trezit prin observația că diepoxizii tehnic disponibili, ca, de exemplu, bisfenol-A-diglicidileterul, dau cu aminele prezentînd două funcțiuni NH capabile de adiție, printr-o polimerizare ușor manevrabilă, polimeri liniari înalt-moleculari. Această polimerizare liniară de adiție în trepte este utilizabilă în cazul unor monoamine aromatice, aralifatice, cicloalifatice cu structuri variate, al unor monoamine alifatice primare, cît și al diaminelor dublu secundare și al hidrazidelor de acizi carboxilici. În funcție de structura resturilor aminice au fost propuse utilizări ale noilor poli (eteraminoalcooli) ca lianți optici termoplastici, sisteme de rășini de laminare și de turnare termoplastice, precum și în cazul aminelor aromatice, ca fotoconductori transparenți, care formează pelicule. Un potențial de reactivitate interesant al noilor polimeri liniari polifuncționali se manifestă printr-o ușoară O-acilare polimer analogă, prin formare de sare de amoniu, complexare de ioni de metale și oxidarea monoelectronică a arilaminelor.

HÖRHOLD, H.-H., KLEE, J. și BELLSTEDT, K., Z. Chem., 22, nr. 5, mai 1982, p. 166—176.

A.W.

Transformări electrochimice ale steroidelor. Se dă o trecere în revistă a utilizării electrosintezei la steroide. Se descrie evoluția acestei metode de la primele încercări polarografice pînă la descoperirea unor noi căi pentru sinteza totală și parțială a steroidelor. În afară de procesele catodice directe cele mai cunoscute, se prezintă și cîteva exemple de reacții electrochimice indirecte la steroide. Se atestă prin exemple că electrosinteza utilizată în mod rațional reprezintă o îmbogățire a chimiei organice preparative.

PONSOLD, K. și KASCH, H., Z. Chem., 22, nr. 5, mai 1982, p. 157—166.

A.W.

Sinteza 4-ureidooxiciclofosfamide. Ciclofosfamida, adică 2-bis (2-cloretil) amino-tetrahidro-2H-1,3,2-oxafosforin-2-oxid este un medicament standard în chimioterapia cancerului. Prin modificarea structurii moleculare s-a ajuns la anumite citostatice care pun în libertate în organism diamide ale acidului fosforic substituite N-2-cloretil care trebuie să fie activate enzimatic. În acest scop, la C-4 se introduce primar o grupă hidroxi. 4-Hidroxioxazafosforinele au mare selectivitate cancerotoxică şi specificitate citotoxică, dar sînt nestabile termic la temperatura camerei. Autorii au reuşit sinteza 4-ureidooxiciclofosfamidei, care s-a dovedit a fi stabilă termic. Prin sinteza stereoselectivă a acestui compus se obţine un amestec de izomeri *cis* şi *trans*. Cînd reacţia se produce în dimetilformamidă, randamentul în izomer *cis* este 62%, pe cînd în apă, randamentul în izomer *trans* este 65%. Dintre cei doi izomeri, *cis* este mai stabil, putîndu-se păstra chiar doi ani la temperatura camerei. De asemenea este mai solubil în apă. Configuraţiile relative ale izomerilor au fost stabilite pe baza comportării lor cromatografice şi spectroscopice (spectre R.M.N.).

NIEMEYER, U., SCHEFFLER, G. şi NONNENMACHER, G., Arzneim. — Forsch. / Drug Res., 32(I), nr. 5, mai 1982, p. 478—480.

E.B.

Sinteza şi activitatea antiinflamatorie topică a unor derivaţi de 6-ceto - şi Δ^6— 6-aciloxibetametazonă. În cursul ultimelor trei decade au fost efectuate diferite modificări structurale în molecula de hidrocortizonă în vederea intensificării activităţii ei antiinflamatorie. Poziţia C-6 din molecula corticosteroidului s-a dovedit, în special, eficace pentru manipulări chimice. Articolul se ocupă cu studiul autorilor în vederea modificării nucleului B din nucleul steroidic şi descrie sinteza şi activitatea inflamatorie topică a două serii de corticosteroizi potenţiali conţinînd funcţionalităţi neexploatate încă la poziţia 6, anume grupe 6-ceto şi Δ^6-6-aciloxi. S-a constatat că grupa 6-ceto imprimă compusului respectiv o retenţie a activităţii antiinflamatorie topice, în comparaţie cu 6-dezoxicorticosteroizii respectivi. Introducerea grupei Δ^6 — 6— aciloxi în 17,12-dipropionatul de betametazona reduce, însă activitatea antiinflamatorie.

DRAPER, R. W., BERKENKOPF, J., CARTON, E., FERNANDEZ, X. MONAHAN, M. şi LUTSKY, B. N., Arzneim. — Forsch. / Drug Res., 32(I), nr. 4, apr. 1982, p. 317—322.

E.B

INGINERIE CHIMICĂ

Membrane de fluorură de poliviniliden modificată aplicabile la procese de ultrafiltrare. Scopul autorilor a fost prepararea unor membrane pentru ultrafiltrare pornind de la polimeri chimic stabili. Atenţia lor a fost îndreptată spre fluorura de poliviniliden care manifestă proprietăţile interesante ale polimerilor fluoruraţi cu posibilitatea de a putea fi prelucrată în membrane. Însă, pentru a se putea obţine membrane adecvate din fluorura de poliviniliden a fost necesar să se modifice polimerul în vederea obţinerii unor structuri asimetrice. Introducerea unor grupe sulfonice în polimer s-a dovedit eficace pentru a îmbunătăţi hidrofilicitatea acestuia. Sulfonarea se efectuează în fază eterogenă, după care polimerul modificat este dizolvat într-un solvent anhidru. Au fost urmărite influenţa condiţiilor de sulfonare, „mărimea aparentă a porilor" şi proprietăţile membranelor, influenţa parametrilor de preparare asupra proprietăţilor mecanice ale membranelor. Performanţele membranelor au fost testate cu emulsii de lichide de răcire şi ungere exhaustive într-o staţie pilot de ultrafiltrare, obţinîndu-se rezultate mulţumitoare.

VIGO, F., CAPANNELLI, G., ULIANA, C. şi MUNARI, S., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 2, febr. 1982, p. 74—79.

E.B.

Elaborarea modelului matematic al unităţilor operaţionale de transfer termic şi de componente.2. DIAL: Încercare de a elabora un sistem de simulare bazat pe noi principii. Scopul DIAL-ului este simularea sistemelor mici şi medii. Autorii DIAL-ului şi-au propus crearea unei punţi peste o parte din prăpastia existentă între cunoştinţele şi concepţiile teoreticienilor, pe o parte, şi a practicienilor, pe de alta. Cu ajutorul sistemului lor computerizat, specialistul în practică creează de unul singur modelul matematic al unităţii operaţionale care trebuie modelată şi simulată, prin dialogul cu computerul. Pentru utilizarea DIAL-ului nu este necesară nici o cunoştinţă de tehnică a calculelor. Prin urmare, sistemul lor permite excluderea din lanţul utilizator-modelator-calculator tehnician-computer a prezenţei directe a modelatorului şi a calculatorului tehnician. Cunoştinţele modelatorului de unităţi operaţionale tehnico-chimice şi cele ale calculatorului tehnician se concretizează în acel program inteligent, pe care autorii l-au denumit DIAL. Modelul matematic, sistemul de ecuaţii realizat de DIAL, se rezolvă printr-un algoritm eficient elaborat de autori. Modelarea matematică bazată pe ecuaţii integrale permite manipularea unitară a diferitelor modele de amestecare, a reţelelor conţinînd şi reţele de recirculare, în cadrul unui singur program de rezolvare numeric. Astfel a devenit posibilă şi studierea sistemelor compuse din mai multe unităţi operaţionale tehnico-chimice la fel de detaliat, ca la simularea unei singure unităţi de modelare.

BLICKLE, T., GYENIS, J. şi HALÁSZ, G., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 3, mart. 1982, p. 99—106.

W.A.

Separarea gazelor cu ajutorul membranelor. Pînă în prezent, procedeele cu membrană pentru separarea gazelor au fost concepute ca procedee într-o singură treaptă sau în două trepte, întrucît au permis obţinerea unor purităţi satisfăcătoare ale perechilor de substanţe. O serie de cazuri necesită, însă, pentru separarea de substanţe, care au date de permeabilitate foarte apropiate, un număr mai mare de trepte. Aşezarea de moduli în serie a condus la procedeele în cascade, şi anume la „cascade simple", cînd fluxul de substanţă nepermeabilă este aruncat, şi „Recycling-Kascade", cînd acest flux este condus în fluxul de alimentare a treptei anterioare. Sînt discutate cazuri de aplicare a permeatoarelor şi procedeelor în cascade, precum şi dezvoltările noi pe plan de inginerie chimică. Se fac consideraţii economice cu privire la procedeele mecanice şi cele termice de separarea gazelor, menţionîndu-se că pînă în prezent nu s-a putut efectua un studiu economic comparativ direct între procedeele termice şi procedeele cu membrană pentru separarea gazelor ci se pot indica tendinţele de viitor.

SCHULZ, G., MICHELE, H. şi WERNER, U., Chem, — Ing. — Tech., 54, nr. 4, apr. 1982, p. 351—362.

E.B.

Siguranţa procesului de separare a suspensiilor în centrifuge decantoare. Prin siguranţa procesului de decantare se înţelege capacitatea centrifugelor decantoare de a asigura într-un timp dat un anumit regim de lucru, în primul rînd — un anumit grad de separare solid—lichid clarificat. Se propun formulele matematice pentru calculul celei mai importante caracteristici a siguranţei procesului de separare — probabilitatea separării pînă la o valoare impusă pentru un interval dat de rimp. Pe baza formulelor propuse se poate calcula productivitatea centrifugelor decantoare.

SOKOLOV, V. I. şi SOKOLOV, N. V., J. Prikl. Him., 55, nr. 3, mart 1982, p. 620—625.

G.G.

Descrierea matematică a unor procese de filtrare pentru calcule practice. Se prezintă descrierea matematică a proceselor de filtrare cu formarea turtei, pentru cazul cînd rezistenţa specifică a turtei creşte concomitent cu creşterea volumului soluţiei filtrate şi cu deshidratarea turtei de pe filtru prin suflare de aer. Sînt date ecuaţiile pentru calcule practice de proiectare a filtrelor, pentru cazul unor particule filtrate cu dimensiunile de 0,1— 1,0 mm.

BOLEK, M., Him. Prom., nr. 3, mart. 1982, p. 171—173.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Reactivitatea bioxidului de sulf față de roci carbonatice. 1. Capacitatea de desulfurare a unor calcare din Matese. Diferența în capacitatea de sorbție a unor calcare și dolomite au fost observate în teste de laborator, instalații pilot și procese de combustie în pat fluidizat. Aceste diferențe nu par a fi în legătură cu compoziția rocii inițiale ci cu structura fizică diferită a rocii calcinate. Au fost propuse diferite modele care să descrie reacția dintre particulele de calcar calcinat și bioxidul de sulf. În articol sînt descrise investigațiile autorilor cu privire la proprietățile desulfurante ale unor calcare pure provenind din Campania (Italia). Cinci probe din munții Matese (Campania), diferite în ceea ce privește vîrsta și caracterele litologice, au fost testate pentru capacitatea lor de sorbție de SO_2, în condiții standard de calcinare și reacție. Au fost determinate compoziția chimică, textura, distribuția mărimii porilor și aria suprafeței ale calcarelor originale și calcinate pentru a se putea stabili rolul lor în capacitatea de sorbție a calcarelor.

CIAMBELLI, P., VALENTINO, R., PESCATORE, T. și SIMONE, L. Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 3, mart. 1982, p. 141—146.

E.B.

Schema termoenergetică în producția sodei calcinate. Se prezintă o schemă termoenergetică, care este recomandată pentru tipizare în producția sodei calcinate prin procedeul amoniacal. Noua schemă propusă se caracterizează prin următorii indicatori: 37,7% din aburul utilizat are o presiune de 1,2 MPa și temperatura de 280°C, restul de abur are P = 3,6 MPa și t = 400°C. Aburul folosit evacuat de la turbinele compresoarelor de CO_2 și a pompelor de vacuum, se folosește în scopuri tehnologice. Schema se caracterizează printr-un procent ridicat de valorificare a resurselor energetice secundare. Astfel, de exemplu, 1/3 din căldura utilizată la distilare se obține prin valorificarea resurselor energetice secundare (evaporarea condensatului și a soluției de la distilare).

SAHOVA, A. F., TKACI, G.A., GUBENKO, I. P. și KUȘNIR, G. B. Him. Prom., nr. 3, mart. 1982, p. 157—158.

G.G.

Despre influența substanțelor organice asupra cristalizării sărurilor de vanadiu din soluțiile industriale de aluminat de sodiu. S-a cercetat influența substanțelor organie asupra cristalizării sării brute de vanadiu din soluțiile industriale de aluminat de sodiu, de compoziția: Na_2O — 315—325 g/l; Al_2O_3 — 140—145 g/l; V_2O_5 — 0,58—0,60 g/l; substanțe organice — 3,2—3,4 g/l. Influența negativă a substanțelor organice se manifestă, în primul rînd, prin prelungirea timpului de începere a cristalizării. Pentru reducerea conținutului de substanțe organice, soluțiile industriale au fost tratate cu diferiți agenți de absorbție, ca: nămolul roșu, sulfura de zinc, oxid de aluminiu; rășini schimbătoare de ioni. S-a constatat că în urma scăderii concentrației de substanțe organice la valori de 2,80—2,85 g/l, procesul de cristalizare a sării brute de vanadiu se accelerează.

ANAȘKIN, V. S., GRACEV, V. V. și KUZNEȚOV, S. N., Izv. VUZ, Țvetnaia Metallurghia, nr. 2, 1982, p. 44—46.

G.G.

Separatoare cu fibre cu cavități pentru obținerea hidrogenului. Separatoare folosind fibre cu cavități se utilizează cu succes pentru izolarea H_2 din gaze de proces și de spălare, în industria chimică. Separarea se bazează pe o membrană din fibre cu cavități cu acțiune selectivă, care poate separa în mod avantajos hidrogenul dintr-un serie de fluxuri gazoase de proces. Aceasta s-a putut verifica cu succes: la obținerea gazului de sinteză: la recuperarea H_2 din gaze de spălare la instalațiile de amoniac; la obținerea H_2 din alte procedee de lichefiere în industria chimică și la rafinării. Articolul se ocupă în mod special cu obținerea H_2 din gazele de spălare de la o instalație de metanol. Hidrogenul obținut a putut fi reintrodus în circuitul sintezei de metanol sau a putut fi utilizat, după necesități, în alte puncte ale instalației.

NARAYAN, R. S., HORN, J. R., PATTON, C. J., Chem. Ind. 105, (XXXIV), nr. 5, mai 1982, p. 318—320.

A.W.

Gaz de sinteză din huilă după procedeul de gazificare Texaco modificat. Societățile „Ruhrkohle AG", ca cel mai mare producător de cărbuni din R.F.G. și „Ruhrchemie AG", ca cel mai mare consumator de gaz de sinteză au hotărît în 1975 să dezvolte un procedeu pentru obținerea gazului de sinteză din huilă pînă în faza industrializării. S-a ales o tehnologie elaborată de „Texaco Development Corp." (SUA). La începutul anului 1975 s-a decis construirea unei instalații experimentale de 6 t/h. Proiectul a fost finanțat de ministerul federal pentru cercetare și tehnologie. Proiectarea a durat doi ani, iar construcția, trei trimestre, instalația intrînd în funcțiune la începutul anului 1978. Caracteristica procedeului este alimentarea cărbunelui sub forma unei suspensii în apă. Dintr-un rezervor de omogenizare, suspensia este pompată în arzătorul montat în capul reactorului. Prin adăugare de oxigen se formează un amestec, care se gazifică autoterm, la presiuni între 20 și 100 bar și o temperatură de circa 1500°C. Gazele brute sînt răcite și spălate. Conținutul mineral al cărbunelui se îndepărtează sub formă de zgură. În articol se insistă asupra principalelor probleme întîlnite în cursul proiectării instalației: obținerea suspensiei, arzătorul, reactorul, recuperarea căldurii, sistemul de apă de proces. Se relatează asupra rezultatelor obținute în cursul unei perioade de trei ani de experimentări industriale, cît și a măsurilor de protecție a mediului ambiant. Se dau unele informații privind proiectul preliminar al unei instalații cu o capacitate de prelucrare de 50 t cărbune/h și se fac aprecieri optimiste în ce privește viitorul procedeului.

DÜRRFELD, R., TÖLLE, R. și RUPRECHT, R., Chem. Ind. 105, (XXXIV), nr. 5, mai 1982, p. 312—314.

A.W.

Problemele fundamentale ale valorificării nămolului roșu. Nămolul roșu rezultat ca deșeu din prelucrarea bauxitelor în procesul de obținere a aluminei prin procedeul Bayer nu se valorifică încă la scară industrială. Se prezintă principalele direcții actuale de valorificare și se face o analiză economică a direcțiilor posibile de valorificare, în funcție de prețul de livrare a nămolului uscat. Se apreciază că sînt necesare experimentări la scară industrială și se estimează costul acestora.

ZLOKAZOV, B. G., ȘMORGUNENKO, N. S. UTKOV, V. A., Țvet Metalli, nr. 3, mart, 1982, p. 39—40.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Concepții de instalații pentru obținerea metanolului din cărbune. Materia primă pentru producerea de metanol la scară industrială este gazul de sinteză, un amestec de gaze, ale cărui principale componente sînt H_2, CO și CO_2. Gazul de sinteză pentru o sinteză modernă de metanol la presiune joasă (40—100 bar) este caracterizat printr-un raport stoichiometric $(H_2—CO_2) : (CO+CO_2) = 2$ moli/mol. Un accent deosebit se pune pe o desulfurare temeinică a gazelor. În articol se prezintă schemele bloc simplificate și se dau scurte descrieri ale procedeelor de obținere a metanolului din gaz natural, păcură, ligniți și huilă. Sînt evaluate apoi cheltuielile de obținere a metanolului (materii prime, investiții și alte cheltuieli) după procedeele arătate, ținîndu-se cont de diferitele grade de eficiență termică (= raportul dintre energia legată chimic în produs și energia legată chimic în materia primă). Comparîndu-se prețul de revenire a metanolului din diversele materii prime, se ajunge la concluzia că, în R.F.Germania, obținerea metanolului din ligniți

prezintă un avantaj evident sub aspectul preţului, faţă de gazul natural şi mai ales faţă de păcură. Din cauza cheltuielilor de transport ridicate, huila de import este în R.F.G. mai avantajoasă decît cea indigenă, situîndu-se aproximativ la acelaşi nivel cu gazul natural, în privinţa preţului metanolului rezultat.

KELLER, J., Chem. Ind. 105, (XXXIV), nr. 5, mai 1982, p. 315—317
A.W.

Obţinerea şi utilizarea compozitelor de lemn-poliester. Autorii au cercetat parametrii tehnologici optimi ai fabricării într-o uzină experimentală a compozitelor de lemn-poliester obţinute prin polimerizarea sub acţiunea iradierii a lemnului îmbibat cu răşină sintetică. A fost studiată iniţierea prin iradiere în lemn şi fără matrice de lemn a următoarelor sisteme: metacrilat de metil, amestec de stiren şi acrilonitril, respectiv combinaţia acestora cu poliester nesaturat. În majoritatea cazurilor, viteza brută a polimerizării dusă pînă la conversia totală în matricea de lemn este proporţională cu rădăcina pătrată a vitezei de iniţiere. Parametrii de tehnologie a radiaţiilor ai compozitelor de lemn-poliester au fost determinaţi într-un model funcţional, cu dimensiuni reduse, utilizînd drept sursă de radiaţii 260 TBq (7 kCi) ^{60}Co. Pe această bază s-a construit o uzină experimentală, utilizînd 1,85 PBq (50 kCi) ^{60}Co, într-un sistem de iradiere sub apă. Experienţa dobîndită în cursul fabricaţiei experimentale reuşite în această uzină cu capacitatea de 200 kg pe zi, cît şi testele de utilizare au demonstrat aplicabilitatea tehnică a acestui nou material de construcţie.

CVIKOVSZKY, T., Magy, Kém. Lapja, 37, nr. 2, febr. 1982, p. 78—87.
A.W.

MEDICAMENTE

Stabilitatea tabletelor de gluconat feros. În continuarea cercetărilor lor, autorii au studiat influenţa agenţilor de comprimare directă folosiţi asupra stabilităţii tabletelor de gluconat feros. Au fost preparate tablete de gluconat feros cu şase tipuri de agenţi de comprimare, aceşti agenţi fiind folosiţi singuri sau în combinare. Drept agenţi de comprimare au fost folosiţi: Avicel PH 101, lactoză anhidră, Emedex, Emcompress, Sta-Rx 1500, Solka-floc. Au fost preparate două serii de tablete, după tehnica de granulare pe cale umedă, folosindu-se agenţi de granulare neapoşi. Tabletele preparate au fost supuse unor testări de stabilitate la temperaturi de 40 şi 60°C. Conţinutul de gluconat feros rămas neoxidat a fost determinat la 4, 8, 13, 17, 21 şi 26 de săptămîni. S-a constatat că Avicel PH 101 are cea mai bună influenţă asupra stabilităţii tabletelor, pe cînd tabletele preparate cu Sta-Rx 1500 sînt cele mai puţin stabile, între aceşti doi agenţi de comprimare situîndu-se Solka-floc şi Avicel PH 101 (3:2), lactoza anhidră, Emcompress, Emedex, Solka-floc.

EL-SHATTAWY, H. H., KASSEM, A. şi FAWZI, A., Pharm. Ind. 44, nr. 4, apr. 1982, p. 410—412.
E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Proprietăţile unor maleinaţi de oligoesteri şi posibilităţi de folosirea lor ca lacuri de imersiune. Soluţiile maleinaţilor de oligoesteri (MOE) în monomeri vinilici sînt aplicate în industria electrotehnică ca lacuri de imersiune fără solvent. În literatură nu se găsesc, însă, indicaţii cu privire la dependenţa adeziunii faţă de email, proprietăţile termomecanice, acceptarea apei şi proprietăţile electroizolante peliculelor de lac din MOE, şi nici cu privire la structura chimică şi masa moleculară, Obiectul cercetărilor autorilor sînt soluţii de MOE în stiren, care, din motive tehnico-economice, au largă aplicare în industrie. Oligoesterii, care se dizolvă bine în stiren, sînt preparaţi din dioli, anume 1,2-propilenglicol şi neopentilglicol. În vederea realizării unei bune stabilităţi termice s-a pornit de la acidul izoftalic. În plus s-a folosit anhidrida acidului tetrahidroftalic, deoarece ajută la întărirea MOE în aer. Au fost sintetizate patru serii de MOE de compoziţii diferite. Au fost urmărite dependenţa capacităţii de cementare (adeziune faţă de email) de masa moleculară şi structura chimică a MOE, dependenţa relaţiilor termomecanice de masa moleculară şi structura chimică, dependenţa acceptării apei şi a altor proprietăţi de masa moleculară şi structura chimică a MOE. Rezultă că structura chimică şi masa moleculară au o influenţă însemnată asupra capacităţii de cementare, relaţiilor termomecanice, acceptării apei şi proprietăţilor dielectrice ale polimerilor reticulaţi (MOE). Se prevăd posibilităţi de îmbunătăţire a proprietăţilor fizico-mecanice ale MOE şi deci de lărgire a aplicării acestora ca lacuri electroizolante.

JELEV, J. şi MIHAILOV, M., Farbe Lack, 88, nr. 5, mai 1982, p. 371—274.
E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Valorificarea prin extracţie a fracţiunilor reziduale. Fracţiunile de uleiuri grele, care pot fi transformate uşor în produse mai uşoare, se recuperează avantajos din reziduul de vid cu ajutorul procesului Demex, elaborat de firma UOP, prin eliminarea metalelor şi a asfaltenelor. Fracţiunea de ulei demetalizată rezultată din proces poate fi prelucrată catalitic în condiţii mai blînde şi cu un consum de catalizator mai redus decît în cazul tratării directe a reziduului de vid. Pe de altă parte, asfaltenele şi metalele se pot recupera din produsele secundare şi se pot refolosi. Procesul Demex este un proces de extracţie similar cu dezasfaltarea cu propan, dar care foloseşte solvenţi cu masă moleculară mai mare, ce conduc la randamente mai mari şi la o calitate a fracţiunii de ulei demetalizate mai bună.

PENNING, R. T., VICKERS, A. G. şi SHAH, B. R., Hydroc. Process., 61, nr. 5, mai 1982, p. 145—150.
I.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Apă curată — posibilităţi tehnice, consecinţe economice. Poluarea apelor de către ape industriale a devenit o problemă de importanţă primordială. Articolul reprezintă o privire de ansamblu asupra tehnicilor purificării aplicate. Sînt discutate mai întîi procedee speciale derivate din metode verificate ale ingineriei chimice (adsorbţie, distilare, combustie, osmoză inversă, ozonizare). În continuare sînt discutate procedee chimice, mecanice şi, în special, biologice, care astăzi sînt aplicate în număr mult mai mare decît procedeele speciale. În final se discută pe larg consecinţele economice purificării apelor reziduale în lumina situaţiei din R.F.Germania.

LIPPHARDT, G., Chem. — Ing. — Tech., 54, nr. 4, apr. 1982, p. 279—286.
E.B.

Îndepărtarea mercurului din ape reziduale industriale cu ajutorul sulfurii de sodiu. Dificultăţile operative pentru epurarea apelor reziduale industriale necesită de multe ori studierea unei tehnologii adecvate unor cazuri speciale. Un exemplu tipic îl prezintă îndepărtarea mercurului din ape industriale provenite din unele industrii, pentru care autorii au descris o tehnologie de epurare cu ajutorul sulfurii de sodiu. Această tehnologie a fost brevetată şi utilizată într-o instalaţie industrială ce funcţionează cu rezultate optime din aprilie 1980. Procesul de epurare constă din următoarele etape: alcalinizarea apei reziduale (la *p*H 7,5—9); precipitarea sulfurii mercurice cu ajutorul unei soluţii de sulfură de sodiu; floculare solidelor în suspensie cu ajutorul unui polielectrolit; decantarea nămolului; filtrarea apei decantate pe cărbune activ granulat; dizolvarea nămolului alcalin de la decantare în apă acidă (*p*H = 2—2,5); filtrarea,

printr-un filtru-presă, a sulfurii de mercur rămase nealterate în nămolul acid. Valorile limită ale nămolului acid filtrat sînt: umiditate 50—60% şi mercur 4—10%. Tehnica de epurare propusă prezintă ca avantaje: o reducere însemnată de nămol; uşurinţa de filtrare a nămolului; o mare concentraţie de sulfură mercurică în nămol; niciun consum de acid clorhidric.

BIANCHI, A. şi PALMESE, N., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 2, febr. 1982, p. 71—73.

E.B

Aer curat — posibilităţi tehnice, consecinţe economice. Din mediul înconjurător tehnic al omului rezultă emisiuni şi imisiuni care concurează cu cele ale mediului înconjurător natural. Emisiunile globale din activitatea oamenilor şi din procesele care se desfăşoară natural nu au putut fi evaluate pînă în prezent decît destul de neexact. O reprezentare a emisiunilor importante permite ghicirea ordinului de mărime al proceselor de schimb de materie din atmosferă în care emisiunile de oxid de carbon şi bioxid de sulf provenite din activităţile oamenilor reprezintă procente importante. În articol se discută corelaţii existente între consumul de energie primară şi menţinerea unei atmosfere nepoluate. Atenţie este acordată emisiunilor şi cauzelor lor în R.F.G. Posibilităţi tehnice şi limitele menţinerii atmosferii nepoluate în industrii sînt discutate în lumina unor exemplificări, ca: măsuri de protecţie a mediului înconjurător în centrale energetice care funcţionează cu cărbuni, valorificarea gazelor reziduale cu conţinut de sulf provenite de la fabricarea acidului sulfuric, recuperarea solvenţilor în industria imprimeriilor. Sînt arătate influenţele dominante la menţinerea unei protecţii economice eficace prin manipularea raţională a suporturilor de energie şi materiilor prime.

REH, L., Chem. — Ing. — Tech., **54**, nr. 4, apr. 1982, p. 287—295.

E.B.

Cromatografia automată de gaze aplicată la probleme ale mediului înconjurător. În controlul poluării aerului, cromatografia de gaze comercială este foarte des aplicată. Deosebită atenţie trebuie dată, însă, alegerii sistemelor de probe, coloanelor, configuraţiilor analitice, detectoarelor etc., ca şi procedurilor analitice, astfel încît, în final, sistemele analitice devin substanţial diferite. În articol sînt arătate unele aplicaţii şi descrise sisteme de control al poluării mediului înconjurător existente în unele instalaţii chimice. Atenţie se acordă aplicaţiilor la controlul poluanţilor specifici în atmosfera instalaţiilor chimice. Astfel sînt descrise sisteme automate pentru controlul emisiilor în atmosferă a clorurii de vinil, pentru determinarea concentraţiei de fosgen în aer, pentru controlul continuu, prin cromatografie de gaze, a perfluorizobutenelor, pentru determinarea chiar a mai multor componente poluante din atmosfera înconjurătoare. Larga dezvoltare a cromatografiei de gaze la controlul poluării atmosferei în spaţiile de lucru depinde în mare măsura de o serie de factori, ca: un nivel ridicat de automatizare realizabil cu instrumentaţie analitică; disponibilitatea unor detectoare foarte sensibile şi sau specifice; un nivel ridicat de siguranţă şi reproductibilitate a măsurătorilor; un standard ridicat al frecvenţei citirilor analitice; posibilitatea de a prelucra prin metode statistice numărul mare de date disponibile în vederea evaluării calităţii aerului înconjurător şi stabilirii limitelor permise de poluanţi; un nivel scăzut de întreţinerea instrumentaţiei.

ZILIO GRANDI, F. şi BAZEI, R., Chim. Ind (Milano), **64**, nr. 2, febr. 1982, p. 83—90.

E.B.

Stadiul combaterii emisiunilor în instalaţiile de produse derivate de la cărbuni. Emisiunile de gaze din instalaţiile de produse secundare provenite din cărbuni pot fi reduse în mare măsură în actualul stadiu al tehnicii. Datorită duratei de viaţă mari a instalaţiilor menţionate, acestea au ajuns învechite la majoritatea cocseriilor din Europa şi nu mai corespund exigenţelor considerabil mărite ale protecţiei mediului ambiant. Tehnicile elaborate în anii din urmă pentru împiedicarea sau micşorarea emisiunilor de gaze pot fi realizate ulterior, la orice instalaţie de produse derivate din cărbuni, cu cheltuieli de investiţii relativ mici. Ingineria de instalaţii este chemată să pună încă de la început la dispoziţia instalaţiilor de produse secundare din cărbuni o tehnică care să asigure lipsa de emisiuni, respectiv emisiuni reduse. De o deosebită importanţă pentru funcţionarea fără emisiuni a instalaţiilor de produse secundare din cărbuni mai prezintă controlul şi întreţinerea.

FIEDLER, J., Chem. Ind. **105**, (XXXIV), nr. 5, mai 1982, p. 350—354.

A.W,

DIVERSE

Influenţa materialului suport asupra depunerii electrolitice a beriliului din cloruri topite. Prin metoda curbelor electrolitice s-a cercetat supratensiunea procesului de depunere electrolitică a beriliului dintr-un electrolit topit, format dintr-un amestec de LiCl-KCl, care conţinea $2{,}78.10^{-4}$ mol/cm³ $BeCl_2$. Electroliza s-a efectuat la temperatură de 400—500°C, beriliul fiind depus pe diferiţi catozi metalici. În condiţii de lucru similare, electroafinitatea Be faţă de materialul suport scade de la Au către W conform seriei: W < Ta < Mo < Ni < Au.

CIUKREEV, N. I., ŞAPOVAL, V. I. şi POLIŞCIUK, V. A., Elektrohimia, **18**, nr. 3, mart. 1982, p. 385—389.

G.G.

Perspectivele utilizării fibrelor metalice pentru producerea electrozilor pentru acumulatoare. Se analizează posibilitatea utilizării fibrelor metalice (de Pb, Cd, Zn, Fe) pentru fabricarea electrozilor unor surse chimice de curent electric (acumulatoare). Utilizarea fibrelor metalice prezintă o serie de avantaje faţă de cea a pulberilor, folosite în prezent, cum sînt: posibilitatea unei reglări mai precise a porozităţii, structură mai regulată, rezistenţă mecanică mai mare, conductibilitate electrică mai bună. Se dau datele de calcul necesare pentru proiectarea diferitelor tipuri de acumulatoare cu electrozi din material metalic fibros.

AGUF, I. A. şi DASOIAN, M. A., J. Prikl. Him., **55**, nr. 3, mart. 1982, p. 587—591.

G.G.

Derivaţi de proteină în cosmetică. Care şi de ce? În introducerea articolului se arată că albuminele fiind pietrele de construcţie a organismelor vii, este logic ca, pentru corecturi, ajutoare şi optimizări („înfrumuseţări") să se acţioneze asupra albuminei, prin albumină. Se dă definiţia albuminei sub aspect chimic (compus macromolecular construit din diferiţi monomeri: din aminoacizi) şi sub aspect fizic (structurale primară, secundară, terţiară şi cuarternară). Se tratează apoi diferenţierea albuminelor după forma de apariţie arătîndu-se că proteinele cu structură terţiară există sub două forme: proteine globulare şi scleroproteine sau proteine de fibre. Principalele reprezentante ale acestora din urmă sînt cheratine, elastina şi colagenul, care are ca derivaţi principali, colagenul solubil (tropocolagenul), gelatina, produsele de hidroliză a colagenului (hidroliză enzimatică, alcalină şi acidă). Partea doua a articolului este destinată albuminei în cosmetică, tratîndu-se albumina din piele şi din păr, iar apoi posibilităţile de influenţare a acestora prin albumine şi derivaţi de albumine şi anume, în cazul pielei, prin tropocolagen şi produse de hidroliză a colagenului: în cazul părului, cercetările de pînă acum nu au pus în evidenţă vreun efect al albuminei macromoleculare asupra părului, existînd în schimb indicaţii cu privire la efectul produselor de hidroliză a colegenului.

SCHUSTER, G. şi DOMSCH, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108**, nr. 7. 2 apr. 1982, p. 177—184.

A.W,

Indicatori tehnico-economici '80

Urmare din numărul 8

19. ALCOOLUL IZOPROPILIC

Procedeul Texaco

Acest procedeu permite obținerea alcoolului izopropilic cu o puritate minimă de 99,9% folosind ca materie primă propilena de 90—99% sau chiar de o concentrație mai mică.

Procedeul constă din hidratarea directă a propilenei în prezența unei rășini schimbătoare de ioni, folosită drept catalizator. Propilena lichidă este amestecată la presiuni ridicate cu apă preîncălzită astfel ca în prezența acesteia propilena să se evapore. Amestecul de apă și propilenă aduse într-o stare supercritică sînt introduse pe la partea superioară a unui reactor de tip coloană, umplut cu granule de catalizator. Prin trecerea acestui amestec sub formă de picături prin stratul de catalizator, prin curgere gravitațională se realizează un contact foarte intim între reactanți și catalizator cu formare de alcool izopropilic. Din proces de degajă 51,5 kJ/mol. Pe la baza reactorului se evacuează în proces continuu o soluție apoasă de alcool izopropilic, precum și propilenă nereacționată. Temperatura de lucru în reactor variază între 130 și 160°C, iar presiunea între 100 și 120 at.

Produsele de reacție evacuate din reactor sînt trecute într-un separator de înaltă presiune unde are loc separarea fazei lichide de alcool izopropilic, de propilena nereacționată, ce se află în stare de vapori. Faza lichidă este trecută în continuare printr-un separator de joasă presiune, unde are loc o ultimă separare de propilenă, care se recirculă ca și cea rezultată de la separatorul de înaltă presiune.

Alcoolul izopropilic brut rezultat de la separatorul de joasă presiune este introdus într-o coloană de distilare de unde se separă pe la partea superioară dizopropileterul. Alcoolul izopropilic în amestec cu apa ce se evacuează pe la baza coloanei este introdus într-o a doua coloană de distilare. Din aceasta, pe la partea superioară se evacuează un amestec azeotrop de alcool izopropilic-apă, iar pe la partea inferioară, excesul de apă. Apa evacuată din această coloană este deionizată cu ajutorul unor coloane umplute cu schimbători de ioni și apoi reciclată în reactor.

Deshidratarea amestecului azeotrop de alcool izopropilic-apă se realizează prin antrenare cu benzen.

Gradul de conversie a propilenei în acest procedeu este de 75% la o trecere.

Randamentele de conversie ale propilenei sînt următoarele:

93,4% din propilenă trece în alcool izopropilic
5% din propilenă trece în diizopropileter
1,5% constituie pierderi.

Consumurile specifice de materii prime, utilități și manoperă pe tona de alcool izopropilic, în cadrul unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 t/an sînt următoarele:

Propilenă t	0,746
Apă de răcire (Δt:7°C), m³	4,78
Apă de proces, m³	0,380
Aburi de joasă presiune, t	3,5
Energie electrică, kwh	115
Aburi de medie presiune, t	0,3
Chimicale și catalizatori, $	2,8
Durata de utilizare a catalizatorului, luni	8

manoperă
4 operatori
1 maistru

Costul unei instalații de 100000 t/an alcool izopropilic de minim 99,9% este apreciat în prețuri 1980, la limita bateriei, la 13,8 mil. dolari.

Procedeul este industrializat în R.F. Germania, încă din anul 1972, într-o instalație cu o capacitate de producție de 80000 t/an, iar în prezent în orient se construiește o instalație similară cu o capacitate de producție de 30 000 t/an.

20. ALCHILBENZENI LINIARI

Procedeul Euteco Implanti

Acest procedeu permite fabricația în proces continuu de alchilbenzeni liniari, intermediari principali în fabricarea detergenților biodegradabili.

Procedeul constă din clorurarea directă a normalparafinelor din grupa C_{10}—C_{14}, urmată de alchilarea clorparafinelor obținute cu benzen folosind drept catalizator de alchilare clorura de aluminiu.

Materia primă de bază alcătuită din normalparafine proaspete și reciclate este introdusă împreună cu clorul în reactoare de clorurare. Amestecul de clorparafine obținute este introdus în reactorul de alchilare împreună cu benzenul, unde procesul este condus în condiții de temperatură și durată strict controlate. Pentru obținerea unor cantități minime de subproduse în proces se utilizează *n*-parafinele în exces.

Materiile prime nereacționate sînt separate și purificate pentru a fi apoi reintroduse în proces (*n*-parafinele și benzenul).

Alchilbenzenii liniari rezultați sînt purificați pentru eliminarea fracțiunilor mai grele.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de liniar alchilbenzen sînt următoarele:

Normal parafine, t	0,750
Benzen, t	0,360
Clor, t	0,380
Aburi, t	1
Energie electrică, kwh	60
Apă de răcire, m³	200
Combustibil, Gcal	1,7

Din proces rezultă și următoarele subproduse care pot fi valorificate:

Acid clorhidric, t	0,360
Alchilați superiori, t	0,07

Alchilbenzenii liniari rezultați prin acest procedeu au următoarele caracteristice:

Indice de brom max.	0,03
Indice de culoare Hazen max.	10
Biodegradabilitate după OECD %	97
Aciditate (ca p.p.m. acid sulfuric) max.	10

Procedeul descris este aplicat în Italia într-o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, iar în prezent se construiește în Uniunea Sovietică o instalație similară cu o capacitate de producție de 75 000 t/an.

21. AMINE

a) Procedeul UCB

Acest procedeu belgian permite obținerea în proces continuu, nepoluant, de mono, di și trimetilamină pornind de la metanol și amoniac.

Procedeul constă din preîncălzirea amoniacului, a metanolului și a unei fracțiuni reciclate conținînd amoniac și amine, urmată de vaporizarea și supraîncălzirea amestecului de reactanți printr-un sistem care permite o recuperare optimă a căldurii rezultate de la fazele următoare. Amestecul de gaze astfel pregătit este introdus sub temperatură controlată într-un reactor umplut cu catalizator UCB, proporțiile dintre reactanți stabilindu-se în funcție de necesitățile pieții în fiecare din cele trei amine ce rezultă simultan și anume monoetanolamină, dietanolamină și trietanolamină.

Produsele rezultate din reactor, respectiv amestecul celor trei amine, precum și materiile prime nereacționate sînt introduse într-o instalație de distilare sub presiune, compusă din cinci coloane fiecare din acestea fiind echipată cu condensator de reflux și refierbător.

Excesul de amoniac nereacționat se separă pe la partea superioară a primei coloane. Pe la baza celei de-a doua coloane se evacuează apa de reacție și subprodusele cu punct de fierbere mai ridicat. Trimetilamina este separată din amestec pe la partea superioară a celei de-a treia coloane, prin distilare extractivă, cu ajutorul apei. Apa de extracție se separă la baza celei de-a patra coloane. În cea de-a cincea coloană se separă pe la partea superioară monometilamina, iar pe la baza coloanei dimetilamina.

Avantajul principal al acestei instalații de distilare constă în faptul că subprodusele rezultate, apa de reacție, precum și metanolul nereacționat sînt separate în cea de-a doua coloană așa încît separarea celor trei amine se poate realiza cu ușurință în următoarele trei coloane.

Cantităţile de lichide ce se evacuează pe la baza celei de a doua coloane, fiind foarte mici, se distrug fie prin incinerare, fie prin biodegradare.

Un alt avantaj important al acestui sistem de distilare cu ajutorul a cinci coloane constă în fptul că apa de extracţie folosită în cea de-a treia coloană pentru separarea trietilaminei este recuperată, lipsită de impurităţi, pe la baza celei de-a patra coloane şi reciclată în mod continuu pentru distilarea extractivă.

Gazele reziduale sînt supuse, după afirmaţiile autorilor procedeului, unui tratament propriu, de o asemenea performanţă încît la evacuarea în atmosferă sînt total lipsite de miros.

Procesul este controlat prin cromotografie continuă atît în fazele intermediare, cît şi la produsele finite, reglarea procesului putîndu-se face şi cu ajutorul unui calculator electronic în timp real.

Deşi metilaminele nu sînt corosive, întrucît anumite subproduse sînt puternic corosive, o parte a instalaţiei este confecţionată din oţeluri inoxidabile.

Randamentul global faţă de metanol şi amoniac în cele trei metilamine este de minim 96,5%. Catalizatorul folosit are o durată mare de utilizare, iar produsele finite corespund din punct de vedere calitativ celor mai exigente norme.

Procedeul descris se bazează pe experienţa industrială acumulată în fabricaţia metilaminelor în Belgia, şi face obiectul brevetului belgian 862332.

b) Procedeul Leonard pentru metilamine

Acesta este tot un procedeu continuu pentru obţinerea celor trei metilamine din amoniac şi metanol.

În acest procedeu amoniacul, metanolul şi fracţiunea lichidă recirculată de amine şi metanol nereacţionat sînt introduse în proporţie riguros controlate printr-un evaporator şi un supraîncălzitor în reactorul umplut cu catalizator. Încălzirea acestora se face prin valorificarea căldurii de reacţie.

Din reactor produsele rezultate trec printr-o instalaţie de distilare echipată cu patru coloane care funcţionează în modul următor:

În prima coloană se separă excesul de amoniac şi o parte din azeotropul trimetilamină — amoniac care se reciclează în reactor.

Fracţiunea ce se separă la baza primei coloane este introdusă împreună cu apa la coloana de distilare extractivă a trimetilaminei de unde aceasta se separă în stare pură şi este fie trimisă la rezervorul de depozitare, fie reciclată în funcţie de cerinţele pieţei. Fracţiunea ce se separă la baza celei de-a doua coloane este introdusă în cea de-a treia coloană. Pe la partea superioară a acesteia se separă monometilamina care se depozitează sau se reciclează. Fracţiunea ce se separă la baza celei de a treia coloane se introduce în cea de a-patra coloană. Pe la partea superioară a acesteia se separă dimetilamina, iar pe la bază apa şi reziduurile. Dimetilamina rezultată este trimisă fie la rezervorul de depozitare fie reintrodusă în circuit în funcţie de necesităţi.

Întrucît reacţia de condensare a amoniacului cu metanolul decurge în condiţiile unui echilibru perfect, dacă una din cele trei metilamine nu este solicitată în proporţia în care rezultă din proces, ea este reintrodusă în reactor pentru a deplasa reacţia spre formarea celorlalte două amine. Fiecare dintre cele trei amine rezultate prin acest procedeu au o puritate de minim 99,5%.

Randamentul global în cele trei amine, raportat la amoniac şi metanol este de peste 95%.

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă din fiecare metilamină sînt următoarele:

	Monometilamină	Dimetilamină	Trimetilamină
Metanol t	1,064	1,46 6	1,67 7
Amoniac anhidru t	0,56 5	0,38 9	0,29 7

Consumurile specifice de utilităţi pentru o tonă de metilamine sînt următoarele:

Aburi, t	7,5
Apă de răcire, m³	240
Energie electrică, kwh	22
Manoperă	un operator pe schimb.

O instalaţie pentru fabricarea metilaminelor cu o capacitate de producţie de 9000 t/an şi cu un raport de producţie de 5 t dimetilamină la 3 t. monometilamină şi 2 t trimetilamină, echipată cu rezervoare de depozitare pentru metanol şi amoniac pentru două săptămîni şi cu rezervoare pentru fiecare din cele trei amine, de asemenea, pentru două săptămîni este estimată la limita bateriei în preţuri S.U.A. 1980 la 3 mil dolari.

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în 19 instalaţii amplasate în 16 ţări, capacitatea totală de producţie a acestora depăşind 200 000 t/an. Recent a fost pusă în funcţiune, pe acelaşi procedeu o nouă instalaţie în Coreea de Sud.

c) Procedeul Leonard pentru obţinerea de amine superioare

Acest procedeu continuu permite obţinerea în aceeaşi instalaţie, de amine C_1—C_{12} din amoniac şi alcoolii respectiv. Astfel, folosind ca materie primă alcoolul etilic, instalaţia permite obţinerea de mono, di şi trietilamină, iar folosind alcool izopropilic se obţine mono şi diizopropilamină. În cazul folosirii ciclohexanolului în aceeaşi instalaţie se obţine mono şi diciclohexilamina.

Procedeul constă din introducerea într-un evaporator în proces continuu şi în cantităţi controlate riguros, de amoniac anhidru, alcoolul respectiv (etilic, izopropilic sau ciclohexilic), fracţiune reciclată şi hidrogen. Vaporii rezultaţi sînt trecuţi printr-un supraîncălzitor şi introduşi într-un reactor umplut cu catalizator, în care, catalizatorul de hidogenare folosit are rol de promotor în reacţia de formare a aminelor.

Reacţia de formare a aminelor fiind exotermică, o parte din căldura de reacţie este recuperată şi folosită la preîncălzirea produselor introduse în reactor. Pe această cale gazele rezultate din reactor sînt răcite şi condensate în apă şi apoi trecute printr-un separator de gaze din care se recuperează hidrogenul care este reciclat.

Fracţiunea lichidă rezultată din separatorul de gaze conţinînd amoniac, amine şi apă, este trimisă la instalaţia de distilare care este echipată cu patru coloane. În prima coloană se separă excesul de amoniac care este reintrodus în reactor în amestec cu amoniacul proaspăt. În cea de-a doua coloană se separă monoamina respectivă care este trimisă fie la rezervorul de depozitare, fie reintrodusă în circuitul de fabricaţie, dacă acest produs nu are desfacerea asigurată.

În cea de-a treia coloană are loc separarea diaminei respective care este trimisă fie la rezervorul de depozitare fie recirculată în funcţie de necesităţi.

Fracţiunea ce se evacuează pe la baza celei de-a treia coloane este trecută printr-un decantor din care se separă excesul de apă înainte de a fi introdusă în cea de-a patra coloană. Din aceasta pe la baza ei se separă triamina corespunzătoare care este ori depozitată ori reciclată.

Instalaţia de distilare concepută cu numai patru coloane a devenit posibilă numai în urma folosirii unui nou catalizator care transformă integral alcoolul folosit ca materie primă în amina corespunzătoare, aşa încît apariţia unui azeotrop alcool-apă este evitată fapt care a dus la renunţarea unei coloane pentru distilarea şi recuperarea alcoolului. Această îmbunătăţire permite reducerea investiţiei la instalaţia de distilare cu circa 30%, iar a costurilor de distilare cu circa 25%.

Procedeul fiind continuu şi în întregime automatizat, instalaţia necesită un singur operator pe schimb.

Randamentul în amine faţă de amoniac şi faţă de alcool este de minim 95%.

Procedeul descris este folosit în mai multe instalaţii amplasate atît în S.U.A., cît şi în Italia, India şi Mexic.

continuare în nr. 10

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI. 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60 sau 49.65.80/149, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

SYNTHETIC FIBRES WORKS

IASSY·ROMANIA

MODERN UNIT OF MAIN IMPORTANCE IN THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY
PRODUCER AND SUPPLIER OF:

- polyester fibre, cotton, wool and flax type, white, bright and coloured
- polyester textile yarn, white (twisted), for courtains and tissues
- polyester textured yarn, white and dyed, for knittings, tissues and cloths
- polyester drawn yarn, for sewing thread
- polyester yarn, for different industrial uses
- polyester sheet, transparent and slightly dull, for electrotechnical industry
- polyester chips, used for polyester fibre and yarn and for Condux chips
- specific equipment for synthetic fibre processing, for chemical industry and metal processing; refrigeration equipment; Schweiter licenced coning machines

S.F.W. IASSY PERFORMS ON REQUEST:

- treatment by ionitriding
- part rubbering on metal support
- special teething at toot gears
- parts processing with machine tools, special outfits and machine tools
- housing processing and spindle drill processing for shafts
- cutting wheels for tow-to-top processing

The products manufactured by the Synthetic Fibres Works, Iassy are exported by:

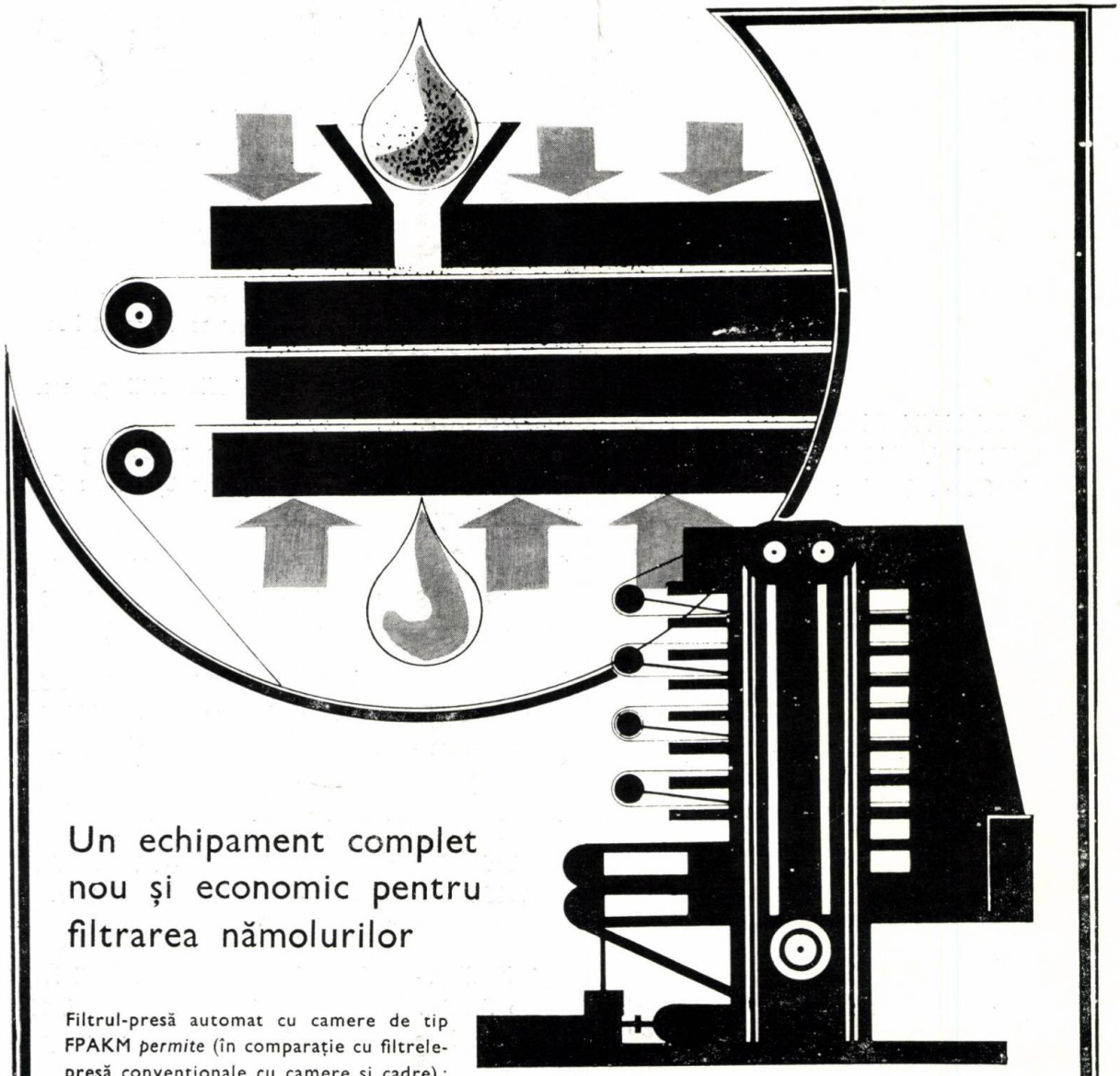
1. ROMÂNOEXPORT • Foreign Trade Enterprise • Service 471 • Telex: 11186, 11400 • Bucharest — Romania (Yarns and fibres)
2. CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Service 7 • Telex: 11184, 11697 • Bucharest — Romania (chips and chemical products)
3. INDUSTRIALEXPORTIMPORT • Foreign Trade Enterprise • Service 42.2 • Telex: 10052 • Bucharest — Romania (machines, aggregates and equipment)

TISCEMA — TEXTILE MACHINERY CENTRAL • Foreign Trade Enterprise • Telex 11855, 11856 • Bucharest — Romania (units and spare parts)

COMBINATUL DE FIBRE SINTETICE terom IASI

The Synthetic Fibres Works in Iassy is ready to meet any requirements regarding services and products.

PRODUCER: SYNTHETIC FIBRES WORKS IASSY
29 Tutova Blvd. • Telephone: 30020 • Telex: 022251, 022252



Un echipament complet nou și economic pentru filtrarea nămolurilor

Filtrul-presă automat cu camere de tip FPAKM *permite* (în comparație cu filtrele-presă convenționale cu camere și cadre) :

● ridicarea productivității de 4 pînă la 15 ori pe unitatea de suprafață filtrantă ● obținerea celui mai scăzut raport de umiditate garantat de depozit.

PREZINTĂ AVANTAJE CUM SÎNT:

● o mare suprafață filtrantă pe o mică suprafață filtrantă utilă ● consum mic de energie electrică ● raport scăzut greutate/putere.

SE LIVREAZĂ într-o gamă largă de suprafețe filtrante de la 2,5 pînă la 50 m^2.

UN SINGUR OPERATOR ARE POSIBILITATEA SĂ CONTROLEZE SIMULTAN PÎNĂ LA 10 FILTRE-PRESĂ.

DOMENII DE UTILIZARE

- industriile chimică, petrolieră, minieră, hidrometalurgică, ceramică, alimentară ;
- filtrarea apelor reziduale industriale și menajere

TECHMASHEXPORT

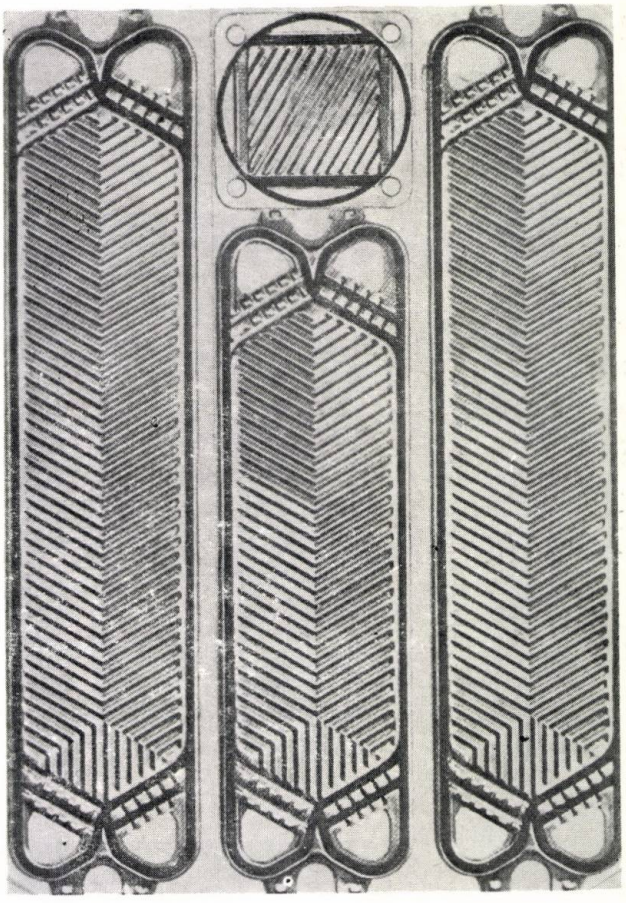
Str. Mosfilmovskaia 35 ● 117330 Moscova, U.R.S.S. ● Telefon : 143-86-60, 143-87-51
● Telex : 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

Pentru schimbul de căldură între două, trei sau mai multe fluide de lucru

SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ CU PLACĂ DEMONTABILĂ

- Cel mai înalt coeficient de transmitere a căldurii pentru rezistenţe hidraulice relativ slabe
- Suprafaţă minimă de schimb pentru transfer termic
- Eficacitate mare în timpul funcţionării cu soluţii foarte vîscoase
- Pierderi minime de căldură
- Ocupă suprafaţă mică pe sol
- Soluţii diferite de asamblare a plăcilor
- Montare şi demontare rapidă şi uşoară
- Utilizare eficace în instalaţiile de recuprarea a căldurii
- Posibilitate de curăţire uscată fără demontarea prealabilă a aparatului

Schimbătoarele de căldură cu plăci au utilizări multiple ca: răcitoare, preîncălzitoare, recuperatoare de căldură, deflegmatoare etc.



SCHIMB DE CĂLDURĂ ÎNTRE URMĂTOARELE FLUIDE DE LUCRU:

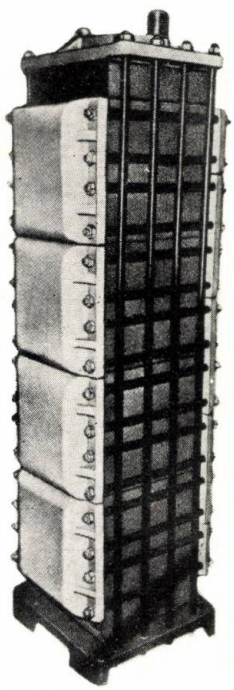
lichid	— lichid
vapori	— lichid
vapori+gaz	— lichid
gaz	— lichid
gaz	— gaz

Str. Mosfilmovskaia 35 • 117330 Moscova, U.R.S.S. • Telefon: 143-86-60, 143-87-51 • Telex: 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

TECHMASHEXPORT

Pentru industriile: chimică, farmaceutică, alimentară și alte ramuri industriale

APARATURĂ CHIMICĂ ȘI MATERIALE PE BAZĂ DE GRAFIT



Mare rezistență la diverse fluide agresive și în plus o mare conductibilitate termică.

Noi sîntem în măsură să fabricăm aparate „pe măsură".

TECHMASHEXPORT

Str. Mosfilmovskaia 35 ● 117330 Moscova, U.R.S.S.
Telefon : 143-86-60, 143-87-51
Telex : 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

PUBLICOM

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPORT Bucharest — Romania

a reliable business partner:

ROMANIAN CHEMISTRY

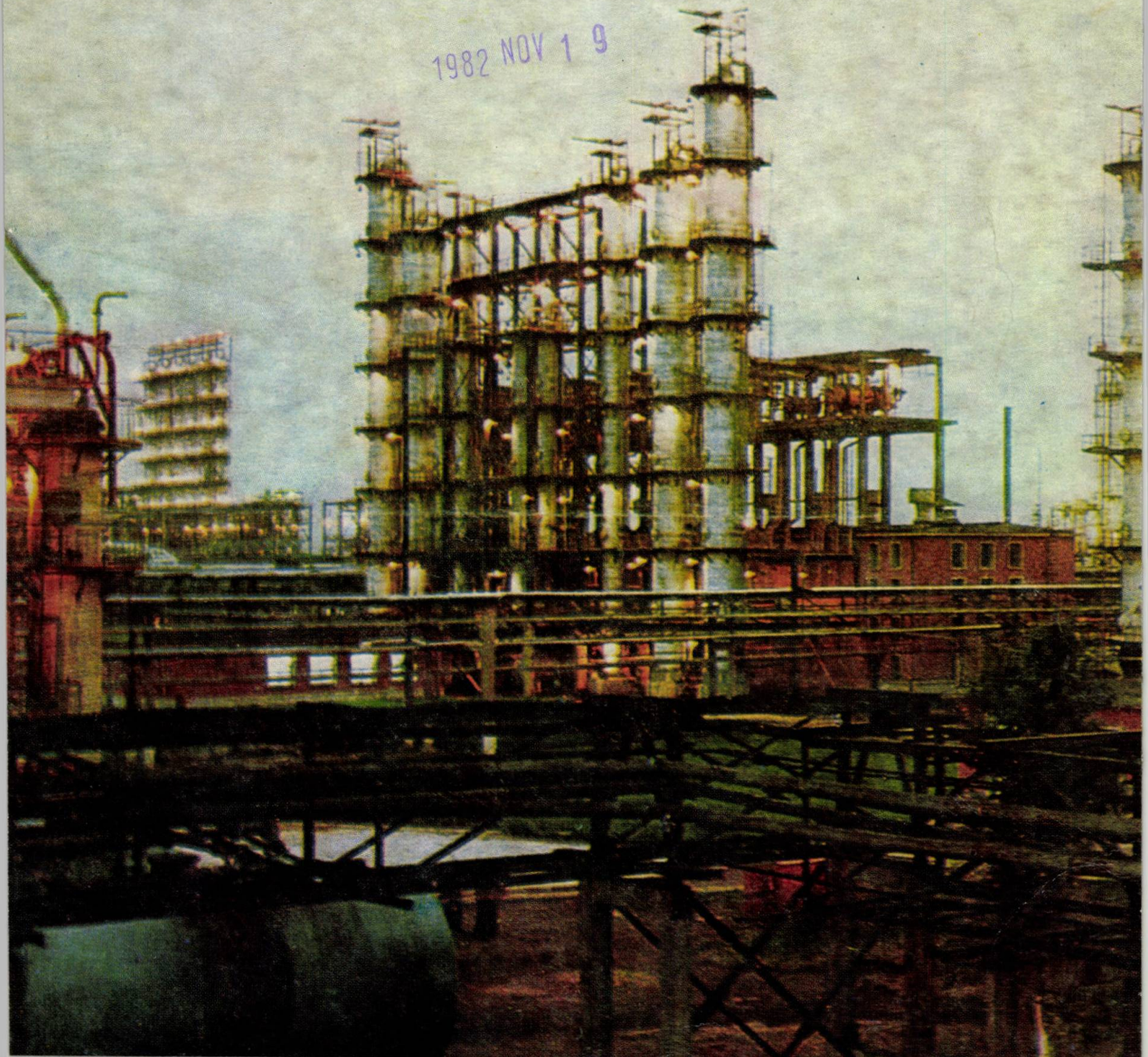
Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 110 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT-IMPORT

1982 NOV 1 9



revista de chimie

REFERALVA

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1982
vol. 33 pag. 897—992
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (10) 897—992 (1982)

10

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independentei • Telephone 49 50 10, 49 50 60; Telex 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ–R; P O B 1915 Cables: DANAZ–R • Bucharest – ROMANIA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1982
vol. 33 pag. 897—992
Chem. Abstr.:
RCBUAU 33 (10) 897—992 (1982)

10

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat pavilionul chimiei din cadrul Tîrgului Internațional București — 1982

I. MUJA, D. GOIDEA, D. SĂNDULESCU, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, G. ANGHEL, P. TOMI și C. GEORGESCU

Contribuții la sinteza metil-*terț*-butileterului în prezență de cationiți macroporoși 903

H. W. LANGFELD, R. PALEA și D. GAGEONEA

Posibilități de valorificare a aminoftalocianinelor 912

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU și G. NEMȚOI

Caracterizarea termochimică a reacțiilor implicate în sinteza alildimetilaminei 917

I. NEDA, I. MOȚOC, R. VÂLCEANU și N. VÂLCEANU

Studiul asocierii prin legături de hidrogen a fenolului cu compuși 2-oxo-1,3,2-dioxafosforinanici 920

O. LUPȘE, F. ATANASIU și S. DRONCA

Obținerea de $Ba^{13}CO_3$ din metan marcat cu ^{13}C 923

Ș. ZUCA, M. OLTEANU, M. TERZI, N. ENE și A. MIHALACHE

Băi de săruri topite pentru curățirea chimică și electrochimică a suprafețelor metalice 926

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU și I. COSTIN

Separarea prin flotație — în vederea recuperării — a ionilor Fe(III), Zn(II) și Mn(II) existenți în unele ape reziduale 930

C. HAGIU și C. CALISTRU

Modelarea procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic. I 935

V. FILIP, R. I. FILIP și Ș. IVĂȘCAN

Comportarea la coroziune în medii de solvenți organici cloruranți a unor materiale metalice. IV. Corelarea procesului de coroziune cu structura solventului 944

R. POPESCU, A. PANOVICI, F. POP și G. CSOMONTANYI

Studiul impurificatorilor organici conținuți în apele reziduale de la fabricarea stirenului 948

A. BOLD, L. BOSNEA și E. ZAHARIA

Utilizarea silicagelului românesc la separarea prin cromatografie pe strat subțire a unor coloranți din diferite clase 953

J. LOSONCZY și Z. SZÉKELY

Analiza tiotriclorurii de fosfor tehnice 959

F. CORNEA, C. CERCASOV, T. CONSTANTINESCU și L. IVAN

Comportarea cromatografică a acidului *trans*-cinamic și a unor derivați ai săi. I 962

SCURTE COMUNICĂRI

I. PREJMEREANU

Determinarea raportului izomerilor *cis-trans* la albitorii optici de tip stilbenic 902

C. SÂRBU, H. NAȘCU, T. HODIȘAN și C. LITEANU

Cromatografie pe strat subțire cu fluorescență pe bază de amestec de luminofori. II. Utilizarea teoriei informației pentru evaluarea separării unor aldehide aromatice 966

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

L. ONICIU și C. ONICIU

Progrese în electrosinteza organică 968

• **Cronică 965** • **Noutăți pe meridiane 972** • **Documentare 979** • **Recenzii 952** •
Brevete 911, 916, 922, 947, 961, 967

Coperta: Combinatul petrochimic Pitești. Vedere parțială

CONTENTS

Editorial

I. MUJA, D. GOIDEA, D. SĂNDULESCU, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, G. ANGHEL, P. TOMI, C. GEORGESCU

Contributions to the Synthesis of Methyl-tertiary-butyl-ether in the Presence of Macroporous Cationites 903

H. W. LANGFELD, R. PALEA, D. GAGEONEA

Possibilities of Aminophtalocyanines Turn to Good Account 912

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMȚOI

Thermochemical Characterization of the Reactions Involved in the Alyldimethylamine Synthesis 917

I. NEDA, I. MOȚOC, R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU

Study of Hydrogen Boundings Association of Phenol with 2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanic Compounds 920

O. LUPȘE, F. ATANASIU, S. DRONCA

Preparation of $Ba^{13}Co_3$ from Methane Marked with ^{13}C 923

Ș. ZUCA, M. OLTEANU, M. TERZI, N. ENE, A. MIHALACHE

Melted Salts Baths for the Chemical and Electrochemical Cleaning of Metalic Surfaces 926

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, I. COSTIN

Separation by Flotation of Fe(III), Zn(II) and Mn(II) Ions from Some Residual Waters for Recovery 930

C. HAGIU, C. CALISTRU

Modelling of Phosphoric Acid Solutions Ammonia Neutralization Processes. I 935

V. FILIP, R. I. FILIP, Ș. IVĂȘCAN

Study of the Corrosion Behaviour of Some Metallic Materials in Organic Chlorinated Solvents Media. IV. Correlation of the Corrosion Process with the Solvent Structure 944

R. POPESCU, A. PANOVICI, F. POP, G. CSOMONTANYI

Study of Organic Impurities Existing in the Waste Waters from Styrene Manufacturing 948

A. BOLD, L. BOSNEA, E. ZAHARIA

Utilization of Romanian Silicagel for the Separation of Some Dyestuffs by Thin Layer Chromatography 953

J. LOSONCZY, Z. SZÉKELY

Analysis of the Technical Grade Phosphorus Thiotrichloride 959

F. CORNEA, C. CERCASOV, T. CONSTANTINESCU, L. IVAN

Chromatographic Behaviour of the *Trans*-cynamic Acid and of Some of Its Derivatives. I 962

BRIEF REPORTS

I. PREJMEREANU

Determination of the *Cis-trans* Isomers Ratio in the Stilbenic Type Optical Bleaching Agents 902

C. SÂRBU, H. NAȘCU, T. HODIȘAN, C. LITEANU

Fluorescent Thin Layer Chromatography Based on Luminophore Blends. II. Utilization of the Information Theory in the Evaluation of Some Aromatic Aldehides 966

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

L. ONICIU, C. ONICIU

Progress in the Organic Electrosynthesis 968

COVER: Petrochemical Works—Pitești. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статья

И. МУЖА, Д. ГОЙДЯ, Д. СЭНДУЛЕСКУ, Н. МЭРКУЛЕСКУ, Г. АНДРЕЕСКУ, Г. АНГЕЛ, П. ТОМИ, К. ДЖЕОРДЖЕСКУ

Вклад в синтез метил-трет-бутирэфира в присутствии макропористых катионитов 903

Х. В. ЛАНГФЕЛЬД, Р. ПАЛЯ, Д. ГАДЖЕОНЯ

Возможности использования амино-фталоцианинов 912

К. БЕЛДИЕ, Н. АЕЛЕНЕЙ, А. ОНУ, Г. НЕМЦОЙ

Термохимическая характеристика реакций, протекающих при синтезе аллилдиметиламина 917

И. НЕДЯ, И. МОЦОК, Р. ВЫЛЧАНУ, Н. ВЫЛЧАНУ

Исследование ассоциации через водородные связи фенола с 2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанными соединениями 920

О. ЛУПШЕ, Ф. АТАНАСИУ, С. ДРОНКА

Получение $Ba^{13}CO_3$ из метана, меченного ^{13}C 923

С. ЗУКА, М. ОЛТЯНУ, М. ТЕРЗИ, Н. ЕНЕ, А. МИХАЛАКЕ

Ванны расплавленных солей для химической и электрохимической чистки металлических поверхностей 926

Л. СТОЙКА, К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЯНУ, И. НИКУЛЕСКУ, И. КОСТИН

Разделение флотацией — с целью рекуперации — ионов Fe(III), Zn(II) и Mn(II), находящихся в некоторых сточных вод 930

К. ХАДЖИУ, К. КАЛИСТРУ

Моделирование процессов аммонизации растворов фосфорной кислоты. I 935

В. ФИЛИП, Р. И. ФИЛИП, Ш. ИВЭШКАН

Вклад в изучение поведения некоторых металлических материалов при коррозии в среде хлорсодержащих органических растворителей. IV. Коррелирование процесса коррозии с структурой растворителя 944

Р. ПОПЕСКУ, А. ПАНОВИЧ, Ф. ПОП, Г. ЧОМОНТАНИ

Изучение органических загрязнителей, содержащихся в сточных водах производства стирола 948

А. БОЛЬД, Л. БОСНЯ и Е. ЗАХАРИЯ

Использование румынского силикагеля при разделении тонкослойной хроматографией красителей различных класс 953

Ж. ЛОСОНЧИ, З. СЕКЕЛИ

Анализ технического тиотреххлористого фосфора 959

Ф. КОРНЯ, К. ЧЕРКАСОВ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Л. ИВАН

Хроматографическое поведение *транс*-коричной кислоты и некоторых ее производных. I 962

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПРЕЖМЕРЯНУ

Определение соотношения *цис* — *транс* изомеров оптических отбеливающих веществ стилбенового типа 902

С. СЫРБУ, Х. НАШКУ, Т. ХОДИШАН, К. ЛИТЯНУ

Тонкослойная хроматография с люминисценцией на основе смеси люминофоров. II. Применение теории информации для оценки разделения некоторых ароматических альдегидов 966

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Л. ОНИЧУ, К. ОНИЧУ

Успехи в органическом электросинтезе 968

ОБ ЛОЖКА; Нефтехмический комбинат — Питешть. Частичный вид

INHALT

Leitartikel

I. MUJA, D. GOIDEA. D. SĂNDULESCU, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, G. ANGHEL, P. TOMI, C. GEORGESCU

Beiträge zur Synthese des Methyl-Terziär-Buthyl-Äthers in Anwesenheit grossporiger Kationen 903

H. W. LANGFELD, R. PALEA, D. GAGEONEA

Verwertungsmöglichkeiten der Amino-Phthalozyanine 912

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMȚOI

Termochemische Charakterisierung der in der Synthese des Alyldimethylamins beteiligten Reaktionen 917

I. NEDA, I. MOȚOC, R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU

Untersuchung der Zusammenlagerung durch Wasserstoffbrücken des Phenols mit 2-Oxo-1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen 920

O. LUPȘE, F. ATANASIU, S. DRONCA

Gewinnung des $Ba^{13}CO_3$ aus mit ^{13}C markiertem Methan 923

Ș. ZUCA, M. OLTEANU, M. TERZI, N. ENE, A. MIHALACHE

Bäder für die Salzschmelzen chemische und elektrochemische Reinigung von Metalloberflächen 926

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, I. COSTIN

Trennung durch Flotation – zwecks Rückgewinnung, – der in einigen Abwässern enthaltenen Fe(III) Zn(II) und Mn(II) – Ionen 930

C. HAGIU, C. CALISTRU

Modellierung der Vorgänge der Ammoniakbehandlung von Phosphorsäurelösungen. I 935

V. FILIP, R. I. FILIP, Ș. IVĂȘCAN

Beiträge zur Erforschung des Korrosionsverhaltens einiger metallischer Materialien in chlorierten organischen Lösungsmittelmedien 944

R. POPESCU, A. PANOVICI, F. POP, G. CSOMONTANYI

Erforschung der organischen Verunreiniger aus den Abwässern der Styrolfabrikation 948

A. BOLD, L. BOSNEA, E. ZAHARIA

Verwendung des rumänischen Silikagels zur Trennung durch Dünnschichtchromatographie einiger verschiedenen Klassen engehöregen Farbstoffe 953

J. LOSONCZY, Z. SZÉKELY

Analyse des technischen Phosphorthiotrichlorids 959

F. CORNEA, C. CERCASOV, T. CONSTATINESCU, L. IVAN

Chromatographisches Verhalten der *trans*-Zinnamylsäure und einiger ihrer Derivate. I 962

KURZFASSUNGEN

I. PREJMEREANU

Bestimmung des Verhältnisses der *cis-trans*-Isomere bei optischen Bleichmitteln des Types Stilben 902

C. SĂRBU, H. NAȘCU, T. HODIȘAN, C. LITEANU

Fluoreszensdünnschichtchromatographie aufgrund eines Luminophorgemisches. II. Anwendung der Informationstheorie für die Einschätzung der Trennung aromatischer Aldehyde 966

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

L. ONICIU, C. ONICIU

Fortschritte in der organischen Elektrosynthese 968

TITELBILD: Petrochemisches Kombinat – Pitești. Teilansicht

SOMMAIRE

Editorial

I. MUJA, D. GOIDEA, D. SĂNDULSCU, N. MĂRCULESCU, G. ANDREESCU, G. ANGHEL, P. TOMI, C. GEORGESCU

Contributions à la synthèse du méthyl-tert-butyléther en présence des cations macroporeux 903

H. W. LANGFELD, R. PALEA, D. GAGEONEA

Possibilités de valorisation des amino-phtalocyanines 912

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMȚOI

Caractérisation thermochimique des réactions impliquées dans la synthèse de l'allyldiméthylamine 917

I. NEDA, I. MOȚOC, R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU

Etude de l'association par liaisons d'hydrogène du phénol à composés 2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinaniques 920

O. LUPȘE, F. ATANASIU, S. DRONCA

Obtention du $Ba^{13}Co_3$ du méthane marqué avec ^{13}C 923

Ș. ZUCA, M. OLTEANU, M. TERZI, N. ENE, A. MIHALACHE

Bains de sels fondus pour le nettoyage chimique et électrochimique des surfaces métalliques 926

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, I. COSTIN

Séparation par flottation – en vue de la récupération – des ions Fe(III), Zn(II) et Mn(II) qui existent dans quelques eaux résiduaires 930

C. HAGIU, C. CALISTRU

Modelage des processus d'ammonisation des solutions d'acide phosphorique. I 935

V. FILIP, R. I. FILIP, Ș. IVĂȘCAN

Comportement à la corrosion de quelques matériaux métalliques en milieux de solvents organiques chlorurés IV. Correlation du processus de corrosion avec la structure du solvent 944

R. POPESCU, A. PANOVICI, F. POP, G. CSOMONTANYI

Etude des agents organiques de pollution contenus aux eaux résiduaires de la fabrication du styrène 948

A. BOLD, L. BOSNEA, E. ZAHARIA

Utilisation du silicagel roumain à la séparation par chromatographie à couche mince de quelques colorants de classes différentes 953

J. LOSONCZY, Z. SZÉKELY

Analyse du trichlorure de phosphore technique 959

F. CORNEA, C. CERCASOV, T. CONSTANTINESCU, L. IVAN

Comportement chromatografique de l'acide *trans*-cynamique et de quelques de ses dérivés. I 962

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. PREJMEREANU

Détermination du rapport des isomères *cis-trans* aux agents optiques de type stilbénique 902

C. SĂRBU. H. NAȘCU, T. HODIȘAN, C. LITEANU

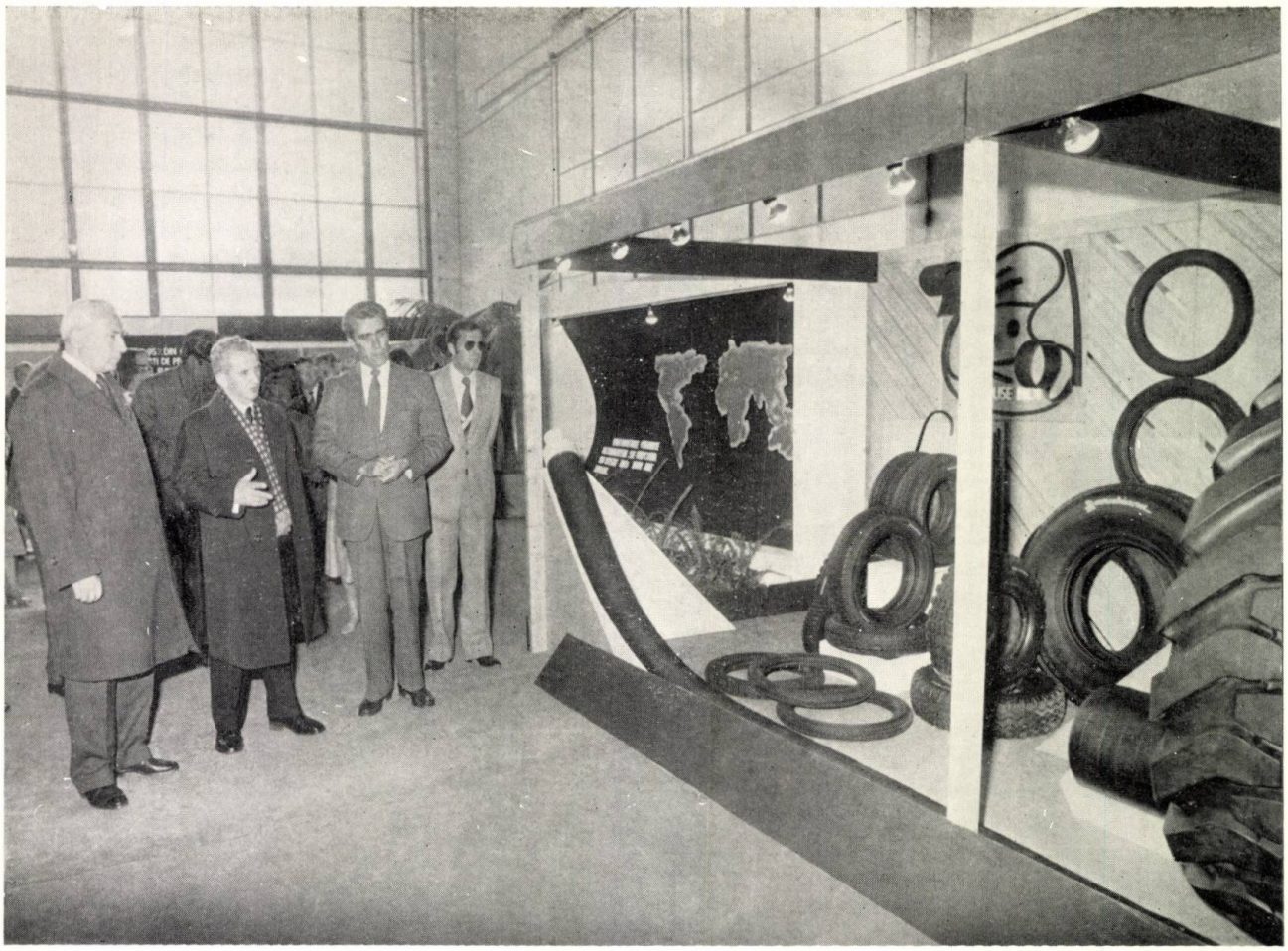
Chromatographie à couche mince avec fluorescence à base du mélange de luminophores. II. Utilisation de la théorie de l'information pour l'évaluation de la séparation de quelques aldéhydes aromatiques 966

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. ONICIU, C. ONICIU

Progrès dans l'électrosynthèse organique 968

LA COUVERTURE: Le combinat petrochimique-Pitești. Vue partielle



Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat pavilionul chimiei din cadrul Tîrgului Internațional București — 1982

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a inaugurat, la 6 octombrie, cea de-a VIII-a ediție a Tîrgului Internațional București, importantă manifestare ce ilustrează în mod elocvent rezultatele remarcabile ale politicii de industrializare în ritm susținut a țării, ridicarea nivelului tehnic și competitiv al producției în toate ramurile, cît și dorința nestrămutată a poporului nostru de a extinde relațiile de cooperare economică și comercială cu toate popoarele, voința sa fermă de a participa tot mai activ la schimbul mondial de valori, la întărirea colaborării, înțelegerii și păcii în lume.

La festivitate au luat parte tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Constantin Dăscălescu, Iosif Banc, Emil Bobu, Lina Ciobanu, Ion Coman, Nicolae Constantin, Ion Dincă, Ludovic Fazekas, Alexandrina Găinușe, Petre Lupu, Paul Niculescu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Ilie Verdeț, Ștefan Voitec, Miu Dobrescu, Petru Enache, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Suzana Gâdea, Ana Mureșan, Elena Nae, Constantin Olteanu, Cornel Onescu, Ion Ursu, Richard Winter, Gheorghe Stoica, precum și membri ai guvernului, conducători ai unor instituții economice centrale.

Erau prezenți șefii misiunilor diplomatice acreditați la București, alți membri ai corpului diplomatic, directorii pavilioanelor naționale și reprezentanții firmelor de peste hotare care participă la actuala ediție a tîrgului, ziariști români și străini.

Această ediție, ca și cele precedente, s-a bucurat de o numeroasă și prestigioasă participare, ilustrată de cele peste 1 100 de întreprinderi și firme din România și din alte 36 țări de pe toate continentele. Consemnăm cu mîndrie că România s-a prezentat la T.I.B. cu o amplă și competitivă ofertă de export, din care circa 80 la sută constă în produse noi și reproiectate capabile să răspundă celor mai înalte exigențe.

Imagine sintetică a nivelului atins de producția industrială și agricolă, a celorlalte sectoare, T.I.B. '82 a relevat în mod concludent faptul că România este astăzi o țară cu o economie viguroasă, de 15 ori mai bogată decît în 1950, cu fonduri fixe moderne, al căror volum este de 9 ori mai mare decît în urmă cu 30 de ani, cu un potențial uman, științific, de cercetare și proiectare de un înalt nivel.

Peste 650 întreprinderi de comerț exterior, între prinderi producătoare, centrale industriale, institut

de proiectare şi cercetare din ţara noastră au prezentat cele mai recente produse din toate ramurile cuprinse în profilul tîrgului, fiind în măsură să se alinieze celor mai ridicate exigenţe ale partenerilor externi.

Din suprafaţa totală de expunere, de 71 100 mp, 23 720 mp au fost afectaţi expozanţilor străini, cele mai mari spaţii — peste 1 500 mp — fiind ocupate de pavilioanele U.R.S.S., R. F. Germania, R. D. Germane, Cehoslovaciei şi Poloniei.

Vizita tovarăşului Nicolae Ceauşescu, a tovarăşei Elena Ceauşescu, a celorlalţi tovarăşi din conducerea de partid şi de stat a început în pavilionul central, unde au fost concentrate majoritatea exponatelor româneşti. Prin varietatea produselor sale, oferta românească a evidenţiat rolul primordial pe care industria îl deţine astăzi, ponderea sa reprezentativă în cadrul exportului, ca şi în formarea venitului naţional.

Au fost vizitate standurile industriei construcţiilor de maşini, metalurgiei, industriei uşoare, sectoarele destinate industrializării lemnului, materialelor de construcţii, cooperaţiei de consum, industriei alimentare.

Vizita a continuat apoi pe platformele exterioare şi în alte pavilioane ale Complexului expoziţional, unde ţara noastră a expus o paletă largă din realizările industriei româneşti.

În pavilionul V, pe o suprafaţă de peste 1 800 mp au expus 7 centrale industriale şi aproape 100 de întreprinderi ale industriei chimice româneşti.

La recenta ediţie a T.I.B., chimia noastră şi-a pus sugestiv în evidenţă potenţialul productiv şi de export, a cărui dinamică dezvoltare a asigurat solicitarea produselor chimice româneşti, prin intermediul întreprinderilor de comerţ exterior „Chimimportexport", „Danubiana" şi „Petrolexportimport", în peste 110 ţări. Un alt argument îl constituie faptul că, în ultimii 15 ani, exportul românesc de produse chimice a crescut de 13 ori. Prima secţiune a pavilionului chimiei a fost rezervată cercetării ştiinţifice şi ingineriei tehnologice. Desfăşurată sub îndrumarea de înaltă competenţă a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, activitatea de creaţie ştiinţifică s-a dovedit hotărîtoare pentru dezvoltarea în ritm înalt a acestei ramuri industriale de vîrf. Semnificativ în acest sens este faptul că peste 95 la sută din cele 570 de capacităţi de produse puse în funcţiune în cincinalul precedent au la bază tehnologii elaborate în unităţile Institutului Central de Chimie. Exponatele au ilustrat orientarea cercetărilor spre crearea de noi tehnologii şi modernizarea celor utilizate în prezent, care să permită valorificarea superioară a materiilor prime din ţară, diminuarea consumurilor, obţinerea unor produse de înaltă calitate.

Imaginile din timpul unor vizite de lucru efectuate de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, împreună cu tovarăşa Elena Ceauşescu, în unităţi ale industriei chimice, au semnificat grăitor preocuparea conducerii partidului şi statului pentru dezvoltarea continuă a acestei importante ramuri a economiei naţionale.

În cadrul standului destinat chimiei anorganice — unde au fost expuse numeroase produse sodice şi clorosodice, silicaţi, sulfaţi de aluminiu, oxizi şi săruri de magneziu şi bariu, bine apreciate pe piaţa externă — ministrul industriei chimice, tovarăşul Gheorghe Caranfil, a subliniat cele mai noi realizări în direcţia înnoirii şi modernizării sortimentale. Bine reprezentată a fost şi petrochimia, în ale cărei standuri a fost evidentă sporirea gradului de prelucrare a ţiţeiului şi gazului metan. A stat mărturie în acest sens gama diversificată de benzine, motorine, parafine, uleiuri, plastifianţi, produse macromoleculare, diferite sortimente de cauciuc sintetic CAROM. Au reţinut atenţia anvelopele gigant pentru utilaje terasiere şi autobasculante de mare tonaj, prezentate în „premieră", diferite alte tipuri de anvelope şi articole de cauciuc şi mase plastice destinate autovehiculelor de construcţie românească. Toate acestea ilustrează dinamismul producţiei de cauciuc sintetic şi mase plastice, care urmează să se dubleze în actualul cincinal.

Înnoirea masivă a fabricaţiei a fost demonstrată şi de standurile cu produse pentru chimizarea agriculturii, materiale fotosensibile purtînd marca „Azomureş", precum şi cele rezervate fibrelor şi firelor sintetice.

O secţiune specială a prezentat realizările şi disponibilităţile pentru export ale industriei româneşti de medicamente, a cărei producţie se va tripla în acest cincinal. Alături de medicamentele originale româneşti, binecunoscute de acum pe plan mondial — Gerovital, Aslavital, Trofopar, Boicil, Ulcosilvanil — au fost expuse alte noutăţi de mare valoare terapeutică.

Pavilionul industriei chimice a cuprins, totodată, o suită de articole cosmetice şi de parfumerie, unele realizate în cooperare cu prestigioase firme din străinătate. Întreaga expoziţie a chimiei a pus în lumină progresele evidente înregistrate în ţara noastră în planul diversificării şi modernizării produselor chimice, sporirii calităţii lor, lucru atestat şi de cele peste 50 de medalii de aur obţinute în ultimii ani la prestigioase manifestări economice internaţionale.

Pe parcursul vizitării pavilionului industriei chimice, secretarul general al partidului a examinat cu atenţie produsele expuse, le-a apreciat în mod deosebit caracteristicile şi nivelul calitativ şi a indicat să se ia toate măsurile necesare dezvoltării în ritmurile prevăzute a sectoarelor de medicamente, cosmetice, detergenţi, chimizarea gazelor, pentru valorificarea superioară a materiilor prime.

În continuare, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu, ceilalţi tovarăşi din conducerea partidului şi statului au vizitat pavilioanele naţionale şi standurile firmelor din ţările reprezentate la cea de-a VIII-a ediţie a T.I.B.

La plecare, miile de bucureşteni aflaţi în incinta Complexului expoziţional au salutat, cu multă însufleţire şi deosebită căldură, pe tovarăşul Nicolae Ceauşescu, pe tovarăşa Elena Ceauşescu, dînd expresie, şi cu acest prilej, sentimentelor de dragoste şi preţuire faţă de conducătorul partidului şi statului nostru, recunoştinţei fierbinţi pentru neobosita sa activitate pusă în slujba dezvoltării multilaterale în ritm accelerat a ţării, sporirii necontenite a nivelului de trai material şi spiritual al întregului popor, creşterii prestigiului României socialiste în lume.

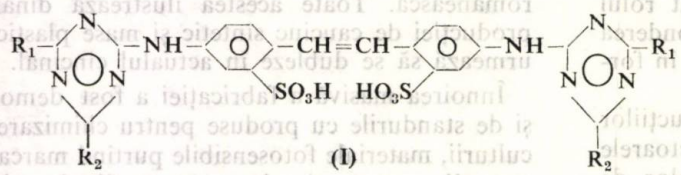
scurte comunicări

IOAN PREJMEREANU

Determinarea raportului izomerilor *cis-trans* la albitorii optici de tip stilbenic

Derivații stilbenici constituie cea mai răspîndită clasă de albitori optici, prezentînd o mare afinitate pentru suporturi celulozice și poliamidice.

Datorită prezenței în molecula albitorilor de tip TAS-DS [1], respectiv derivați ai acidului 4,4′-bis-triazinil-amino-stilben-2,2′-disulfonic, a grupei stilbenice, există posibilitatea formării celor doi izomeri, *cis* și *trans*, izomerizarea constînd într-o rotație de 180° a unei jumătăți de moleculă:



(I)

Deoarece cei doi izomeri se comportă diferit în ceea ce privește substantivitatea pe suporturile celulozice [2], cît și ca putere de albire optică [3, 4], apare necesitatea determinării raportului acestor izomeri în amestecurile rezultate din sinteză. Dintre cele două forme, doar izomerul *trans* acționează ca albitor optic în procesele de albire [5], astfel încît determinarea raportului izomerilor *cis-trans* este foarte importantă.

Cele două forme pot fi obținute în stare pură, prin metode deosebit de laborioase [6–7] deoarece izomerul *trans* poate trece rapid în *cis* sub influența luminii și a temperaturii, în cursul operațiilor de separare. Din această cauză s-a încercat găsirea unei metode care să nu necesite separarea izomerilor în vederea dozării acestora separat.

Se cunoaște faptul că albitorii optici de tip TAS-DS prezintă un maxim de absorbție în UV în jurul valorii de 3400–3470 Å, caracteristic izomerului *trans* și un al doilea maxim semnificativ în jurul valorii de 2550–2800 Å, caracteristic izomerului *cis* [5]. Deplasarea hipsocromă a maximului de absorbție a izomerului *cis* se datorește împiedicării sterice a atomilor de hidrogen din poziția orto față de dubla legătură stilbenică.

Prin iradierea unei soluții diluate (10^{-2}–10^{-3} %) cu radiații UV, se produce rapid izomerizarea, în spectrul UV observîndu-se scăderea concentrației izomerului *trans* și creșterea celui *cis*, mai bogat energetic. Determinarea directă din datele spectrale în UV a raportului inițial al izomerilor nu este posibilă deoarece nu cunoaștem extincțiile molare specifice speciilor pure.

Notînd cu C_c și C_T concentrațiile inițiale ale izomerilor *cis* și, respectiv, *trans* și cu C_c' și C_T' – concentrațiile după iradiere ale izomerilor din amestecul inițial la echilibru se poate afirma, pe baza principiului conservării masei, că scăderea concentrației izomerului *trans* după iradiere este egală cu creșterea concentrației izomerului *cis*:

$$C_T - C_T' = C_c' - C_c \qquad (1)$$

Cunoscînd că raportul extincțiilor este egal cu raportul concentrațiilor:

$$\frac{E}{E'} = \frac{C}{C'} \qquad (2)$$

se poate scrie:

$$\frac{E_c}{E_c'} = \frac{C_c}{C_c + (C_T - C_T')} \qquad (3)$$

Aplicînd formula (2) și pentru concentrațiile izomerului *trans* rezultă:

$$\frac{E_c}{E_{c'}} = \frac{C_c}{C_c + C_T\left(1 - \frac{E_{T'}}{E_T}\right)} \qquad (4)$$

de unde se deduce C_c ca fiind:

$$C_c = C_T \frac{E_c}{E_c' - E_c}\left(1 - \frac{E_{T'}}{E_T}\right) \qquad (5)$$

Se cunoaște însă din definiția concentrației:

$$C_c + C_T = 100 \qquad (6)$$

Avînd sistemul de ecuații (5) și (6) se pot deduce concentrațiile relative ale celor doi izomeri la echilibru:

$$C_T = \frac{100\,E_T(E_{c'} - E_c)}{E_{c'}E_T - E_cE_{T'}} \qquad (7)$$

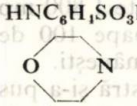
$$C_c = \frac{100\,E_c(E_T - E_{T'})}{E_{c'}E_T - E_cE_{T'}} \qquad (8)$$

Cu ajutorul acestei metode s-a determinat raportul izomerilor *cis-trans* la o serie de albitori optici de tip TAS-DS, pe baza extincțiilor prezentate în tabelul 1, la mai mulți timpi de iradiere cu radiații UV (30 s la soluții cu concentrația 1×10^{-3}% și 300 și 600 s la soluții cu concentrația 2×10^{-2} %).

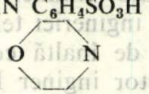
Pe baza datelor din tabelul 1 se prezintă mediile determinărilor pe fiecare structură, respectiv concentrația izomerilor *cis* și *trans* la echilibru, în tabelul 2.

Metoda prezentată este suficient de precisă și foarte rapidă putîndu-se determina într-un timp scurt și fără precauții speciale raportul izomerilor *cis-trans* la albitorii optici de tip TAS-DS.

Tabelul 1

Nr. crt.	R_1	R_2	E_T	$E_{T'}$	E_C	$E_{C'}$	C_T	C_C
1			0,682	0,647	1,147	1,172	29,8	79,2
2	C_6H_5NH	(*p*) $HNC_6H_4SO_3H$	0,682	0,622	1,147	1,186	27,9	72,1
3			0,682	0,474	1,147	1,315	32,4	67,6
4	C_6H_5HN	(*m*) $HNC_6H_4SO_3H$	0,530	0,427	0,948	1,020	28,1	71,9
5			0,530	0,390	0,948	1,049	28,7	71,3
6	C_6H_5NH		0,652	0,509	0,830	0,884	22,9	77,1
7			0,652	0,472	0,830	0,907	25,2	74,8
8			0,791	0,708	0,790	0,827	30,9	69,1
9	C_6H_5NH	NH_2	0,791	0,752	0,790	0,808	31,6	68,4
10	C_6H_5HN	C_6H_5NH	0,323	0,318	0,591	0,602	54,6	45,4

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea albitorului	R_1	R_2	C_T	C_C
1	Stralex AS	C_6H_5NH	(*p*) HN $C_6H_4SO_3H$	30	70
2	Stralex MEA	C_6H_5NH	(*m*) HN $C_6H_4SO_3H$	28,4	71,6
3	Stralex MD	C_6H_5NH		24	76
4	Stralex HAN.	C_6H_5NH	NH_2	31,2	68,8
5	Stralex DPA	C_6H_5NH	C_6H_5NH	54,6	45,4

Chim. ION PREJMEREANU, Intreprinderea de medicamente și coloranți «Sintofarm» – București.

Bibliografie

1. CĂLIN, C., SAIDAC, Ș., STOENESCU, C., Rev. Chim. **27**, 1976, p. 836.
2. WAGNER, A., Bayer Farbenrevue-Sonderheft, 7, 1966, p. 6.
3. LAUTER, J., J.S.D.C. **2**, nr. 4, 1966, p. 125.
4. YAMASHITA, Y., ORYU, A., Kochi Diagako Gakujutsu Kenkyu Hokoku Shizen Kayaku, **15**, 1966, p. 37 C.A. **68**, 50953.
5. THEIDEL, H., Melliand Textilber, **45**, nr. 5, 1964, p. 514.
6. BROWN, J. C., J.S.D.C. **80**, nr. 4, 1964, p. 194.
7. WERTHAMANN, B., BOROWSKI, R., Papier Darmstadt, **28**, nr. 5, 1974, p. 235, C.A. **81**, 107357.

Intrat în redacție: 25. III. 1982

ILIE MUJA
DUMITRU GOIDEA
DUMITRU SĂNDULESCU
NICOLAE MĂRCULESCU
GHEORGHE ANDREESCU
GHEORGHE ANGHEL
PAVEL TOMI
CONSTANTIN GEORGESCU

Contribuţii la sinteza metil-*terţ*-butileterului în prezenţă de cationiţi macroporoşi

C.Z. 547.28

Se prezintă un studiu termodinamic şi cinetic asupra adiţiei alcoolului metilic la izobutenă în prezenţa unui cationit macroporos. Reacţia de formare a metil-terţ-butileterului în prezenţa acestui catalizator este caracterizată printr-o selectivitate înaltă, randamentul la echilibru fiind influenţat de temperatura şi de raportul molar alcool: olefină. Rezultatele determinărilor cinetice au fost interpretate prin luarea în considerare a celor patru echilibre simultane cu centri liberi activi, reacţia de adiţie fiind, de fapt, o cataliză eterogenă lichid-solid. Rezultatele obţinute sugerează un mecanism ionic, etapa determinantă pentru viteza de reacţie fiind protonarea olefinei. Ordinul reacţiei faţă de metal, la rapoarte molare alcool: olefină $m \geqslant 1$, a fost găsit a fi „zero", ceea ce sugerează că alcoolul deţine şi rolul de solvent protic.

A thermodynamic and kinetic study concerning methyl alcohol addition to isobutene in the presence of a macroporous cationite is presented. The reaction for methyl-tertiary-butyl-ether formation in the presence of this catalyst is characterized by a high selectivity, the yield at equilibrium being influenced by temperature and alcohol-olefine molar ratio. The results of the kinetic determinations were interpreted by taking into consideration the four simultaneous equilibria with free active centers, the addition reaction being, in fact, a liquid-solid heterogenous catalysis. The results thus obtained suggest an ionic mechanism, the determining step for the rate of the reaction being the olefine protonation. The reaction order against methanol at alcohol: olefine molar ratio $m \geqslant 1$ was "zero" which suggests that alcohol is a protic solvent, too.

Проведено термодинамическое и кинетическое изучение присоединения метилового спирта к изобутену в присутствии макропористого катионита. Реакция образования метил-третбутил эфира в присутствии этого катализатора характеризуется высокой избирательностью. Равновесный выход зависит от температуры и молярного соотношения спирт: олефин. Результаты кинетических измерений интерпретировались на базе четырёх одновременных равновесий с свободными активными центрами, имея в виду, что реакция присоединения является по существу гетерогенным катализом жидкость — твердое тело. Полученные результаты допускают ионный механизм, решающим для скорости реакции этапом которого является протонизация олефина. Степень реакции по металлу, при молярных соотношениях спирт: олефин $м \geqslant 1$, равняется нулю, что указывает на роль протонного растворителя которую играет спирт.

Metil-*terţ*-butileterul (MTBE), lansat pe piaţă în anul 1973 de firma Snamprogetti (Italia) [1], a devenit în prezent o sursă importantă de suplimentare a potenţialului de benzină auto, fără a fi necesară o cantitate în plus de ţiţei.

Acest compus organic este un excelent component octanic pentru carburanţii cu conţinut scăzut de plumb [2]. Alături de cifra octanică ridicată (118), MTBE prezintă remarcabile proprietăţi în amestec cu benzina auto [2]. În contrast cu benzina, ce conţine 10—20% alcool metilic, carburanţii auto în amestec cu 10—15% MTBE pot fi folosiţi într-o mare varietate de motoare fără ca acestea să necesite modificări.

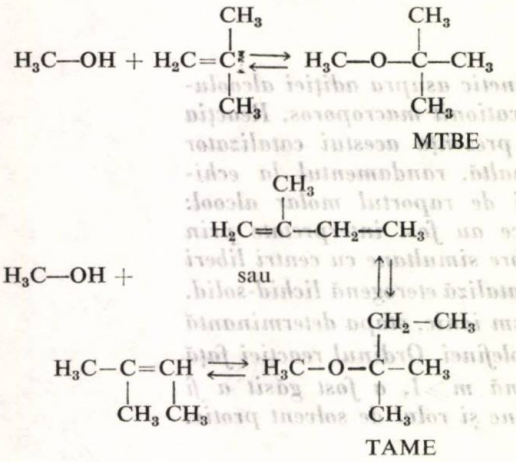
Cererile de octani, măsurile luate pentru protecţia mediului ambiant prin reducerea noxelor emanate de automobile, ca urmare a eliminării din benzine a plumbului, la care se alătură şi preocupările tot mai insistente de suplimentare a benzinei prin procedee care au la bază chimizarea metanolului, au impulsio-

Dr. chim. ILIE MUJA, dr. ing. DUMITRU GOIDEA, dr. ing. NICOLAE MĂRCULESCU, ing. GHEORGHE ANDREESCU, ing. GHEORGHE ANGHEL şi ing. CONSTANTIN GEORGESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică, proiectare pentru rafinării — Ploieşti,
Prof. dr. ing. DUMITRU SĂNDULESCU, Institutul de petrol şi gaze — Ploieşti.
Dr. chim. PAVEL TOMI, Institutul de energetică chimică şi biochimică — Bucureşti.

nat producția de MTBE, sinteza acestuia devenind o nouă ramură a petrochimiei.

Pe de altă parte, industrializarea *terț*-alchileterilor asimetrici, cît și interesul deosebit pe care îl prezintă în actuala conjunctură creată de penuria de țiței, au schimbat semnificativ situația olefinelor C_4, oferind noi piețe și noi posibilități de separare și de chimizare a acestora [3].

Adiția alcoolilor primari la olefinele cu bazicitate ridicată (izobutenă, 2-metilbutenă-1 și 2-metilbutenă-2) conduce la *terț*-alchileteri asimetrici:



În general, această reacție decurge în fază lichidă omogenă în prezență de acizi minerali [4].

Rezultatele superioare în ceea ce privește selectivitatea și randamentul în eter au fost obținute prin utilizarea drept catalizatori a rășinelor solide de polistiren reticulate cu divinilbenzen puternic sulfonate, avînd o structură macroporoasă [5]. Acești cationiți, spre deosebire de gelurile electrolitice clasice, au o suprafață specifică cu mult mai mare ($\sim$ 50 m^2/g) și o porozitate internă de 0,3—0,35 ml/ml [6]. Reacția de adiție a alcoolului metilic la izobutenă în prezența acestor cationiți decurge cu viteze acceptabile din punct de vedere practic și sînt complet eliminate inconvenientele create de acizii minerali (coroziuni, randamente inferioare, consum suplimentar de chimicale și de utilități, poluare etc.) [7].

Avantaje deosebite prezintă procesul de sinteză a MTBE direct din fracțiunile de hidrocarburi C_4 rezultate de la instalațiile de cracare catalitică și piroliză [8].

În literatura de specialitate, singura lucrare științifică referitoare la reacția de adiție a alcoolilor primari la izobutenă și izoamilene aparține lui Ancilotti [9].

Metode experimentale

Reactivi

Izobutena, metanolul, metil-*terț*-butileterul, dimetileterul, *terț*-butanolul și diizobutena au fost reactivi de mare puritate (peste 99%). Unii dintre aceștia sînt produse comerciale, restul au fost obținuți prin sinteză și purificare în laborator.

Catalizatori

Au fost utilizate două tipuri de rășini comerciale pe bază de polistiren reticulat cu divinilbenzen, puternic sulfonate. Spre deosebire de cationitul *B* utilizat în stațiile de tratare a apei, cationitul *A* (tabelul 1) prezintă o suprafață specifică foarte mare și o structură macroporoasă. În prezența acestui cationit cu macropori interni, au fost realizate viteze de reacție de circa 100 ori mai mari decît cele obținute în prezența cationitului clasic. Studiul experimental a fost realizat pe cationitul *A* după dislocuirea apei cu metanol și uscarea la greutate constantă într-o etuvă la 50°C și la 100 mm Hg.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-STRUCTURALE ALE CATIONIȚILOR UTILIZAȚI ÎN REACȚIA DE ADIȚIE A METANOLULUI LA IZOBUTENĂ

Caracteristica	Cationit *A*	Cationit *B*
Capacitate de schimb, mg H/g	5,1	4,7
Suprafață specifică, m^2/g	45—50	0,5—1
Volum pori, ml/ml	0,35	—
Distribuție pori, %		
75 — 100 Å	7	
100 — 300 Å	78	
300 — 600 Å	6,4	—
600 — 1 000 Å	3	
1 000 — 5 000 Å	5	

Aparatura și modul de lucru

S-au utilizat microreactoare metalice de formă cilindrică, cu raportul $\frac{H}{D} = 7{,}5$ și volumul de 50 ml. În reactoare, după introducerea cantităților stabilite de cationit și alcool metilic, cu un dispozitiv adecvat și răcit la —20°C, s-a introdus și cantitatea necesară de izobutenă. Izotermicitatea reactoarelor s-a realizat prin imersare într-o baie termostatică ce conține 50 l agent termic, temperatura fiind menținută în limitele ± 1°C.

Contactarea catalizatorului solid cu faza omogenă lichidă a reactanților a fost realizată de un dispozitiv ce imprimă microreactorilor 3 rot.·s^{-1} în plan vertical. Peste acest grad de agitare, viteza de reacție nu se modifică în condiții constante (temperatură, timp, concentrație catalizator, raport molar reactanți).

În vederea simplificării studiului, experiențele au fost efectuate la o concentrație constantă (200 mg H^+ l^{-1}) a speciilor catalitice dispersate în faza lichidă.

Gradul de avansare a reacției de adiție a fost urmărit prin analiză cromatografică a amestecului de reacție ce a fost transferat din microreactorul răcit la —10°C în fiole cu toluen, la —20°C. S-a utilizat un aparat Becker Multigraph-409 echipat cu detector de ionizare în flacără de hidrogen. Separarea optimă în componenți a fost realizată de o coloană cu lungimea de 5 m umplută cu tris-ciano-etoxipropan 19%, depus pe Celite C_{22}, gazul purtător fiind azotul.

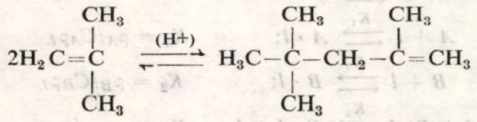
Identificarea componenților amestecului de reacție a fost realizată și prin metodele spectrale. Alături de MTBE, metanolul și izobutenă, în amestecul de

reacție s-a constatat prezența unor cantități neînsemnate de diizobutenă, dimetileter și alcool *terț*-butilic.

Principalele aspecte termodinamice ale procesului de sinteză a MTBE

Determinarea experimentală a randamentului de echilibru al reacției de adiție a alcoolului metilic la izobutenă.

În competiție cu reacția de adiție a alcoolului metilic participă și reacția de dimerizare a olefinei, ce decurge tot în cataliză acidă:



Diferențierea din punct de vedere termodinamic a acestor reacții (fig. 1 a) ar fi posibilă la temperaturi mai mari de 500 K, cînd în amestecul de echilibru se găsesc dimerul și cei doi reactanți.

O evaluare mai exactă rezultă din rezolvarea celor două echilibre simultane, obținîndu-se curbele din figura 1 b, ce redau variația cu temperatura a fracții-

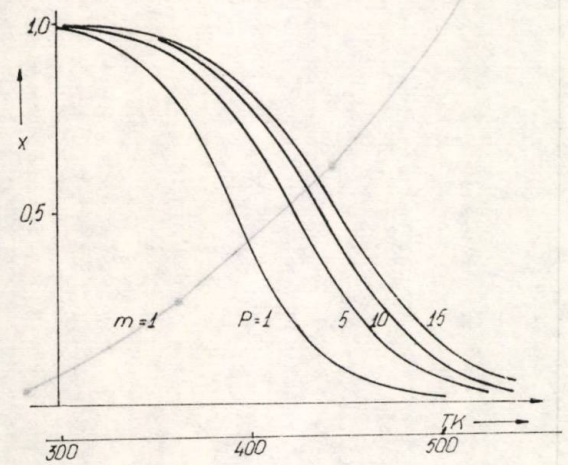


Fig. 1, a. Dependența de temperatură și de presiune a fracției de moli de MTBE *(X)*, formați la echilibrul reacției de adiție a alcoolului metilic la izobutenă.

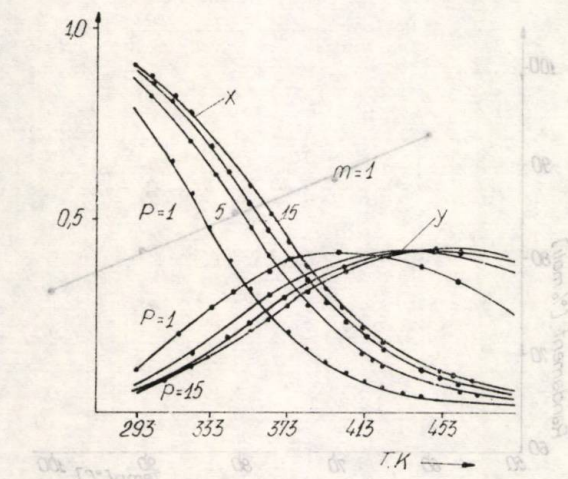


Fig. 1, b. Dependența de temperatură și de presiune a fracțiilor de moli de MTBE *(X)* și de diizobutenă *(Y)* rezultate din calculul celor 2 echilibre simultane.

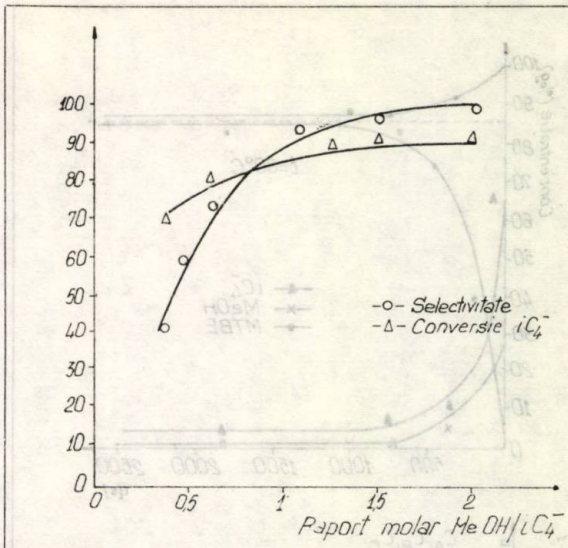


Fig. 2. Influența raportului molar *m* (metanol: izobutenă) asupra selectivității reacției de adiție a alcoolului metilic la izobutenă.

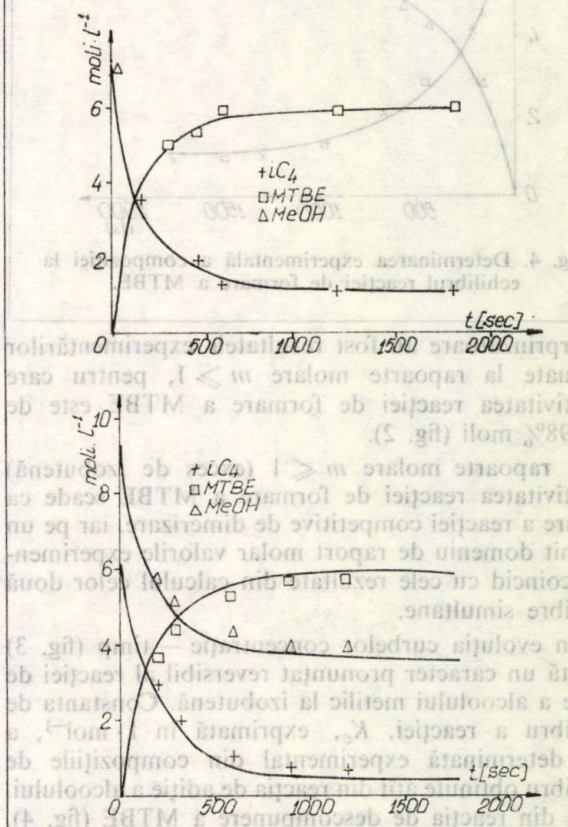


Fig. 3. Evoluția cu timpul de contact a concentrațiilor de izobutenă, metanol și MTBE.

lor molare *X* (MTBE) și *Y* (dimer) la diferite presiuni și rapoarte molare *m* (metanol : izobutenă).

Din aceste reprezentări rezultă că randamentul maxim (termodinamic) în MTBE este de 90% moli la $T = 298$ K și $P = 15$ atm, la un raport molar al reactanților egal cu unitatea.

Verificarea experimentală a estimărilor termodinamice a condus la rezultate interesante. Încercările de realizare a reacției la 25°C au arătat că această temperatură este nefavorabilă cinetic, viteza de reacție fiind sesizabilă la 55÷60°C.

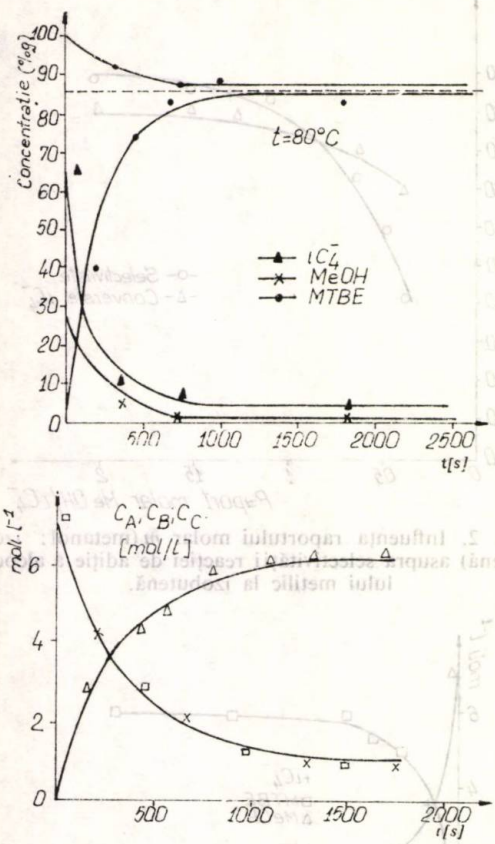


Fig. 4. Determinarea experimentală a compoziției la echilibrul reacției de formare a MTBE.

Surprinzătoare au fost rezultatele experimentărilor efectuate la rapoarte molare $m \geqslant 1$, pentru care selectivitatea reacției de formare a MTBE este de 97—98% moli (fig. 2).

La rapoarte molare $m \leqslant 1$ (exces de izobutenă) selectivitatea reacției de formare a MTBE scade ca urmare a reacției competitive de dimerizare, iar pe un anumit domeniu de raport molar valorile experimentale coincid cu cele rezultate din calculul celor două echilibre simultane.

Din evoluția curbelor concentrație — timp (fig. 3) rezultă un caracter pronunțat reversibil al reacției de adiție a alcoolului metilic la izobutenă. Constanta de echilibru a reacției, K_c, exprimată în $l \cdot mol^{-1}$, a fost determinată experimental din compozițiile de echilibru obținute atît din reacția de adiție a alcoolului, cît și din reacția de descompunere a MTBE (fig. 4).

Influența temperaturii asupra constantei de echilibru K_c și asupra randamentului de echilibru este redată de figurile 5 și 6.

Din această reprezentare rezultă efectul nefavorabil pe care îl exercită creșterea temperaturii asupra randamentului de echilibru al reacției. Acest efect este parțial anihilat de creșterea raportului molar alcool-olefină (fig. 7), obținîndu-se randamente superioare chiar la temperaturi mai ridicate, care sînt nefavorabile pentru raportul echimolecular al reactanților.

Aceste aspecte ale studiului termodinamic i-au determinat pe autori să aprofundeze studierea rolului pe care îl exercită alcoolul metilic asupra selectivității reacției, în prezența cationiților macroporoși.

Reacția de adiție a alcoolilor primari la olefine pe cationiți macroporoși este, de fapt, o cataliză eterogenă lichid—solid.

Stabilirea mecanismului de reacție

În scopul stabilirii mecanismului reacției care să explice realizarea acestor selectivități ridicate, s-a considerat că reacția globală de formare a MTBE ar putea fi interpretată prin stabilirea celor patru echilibre simultane cu centri liberi activi:

$$A + B \overset{K_C}{\rightleftharpoons} C$$

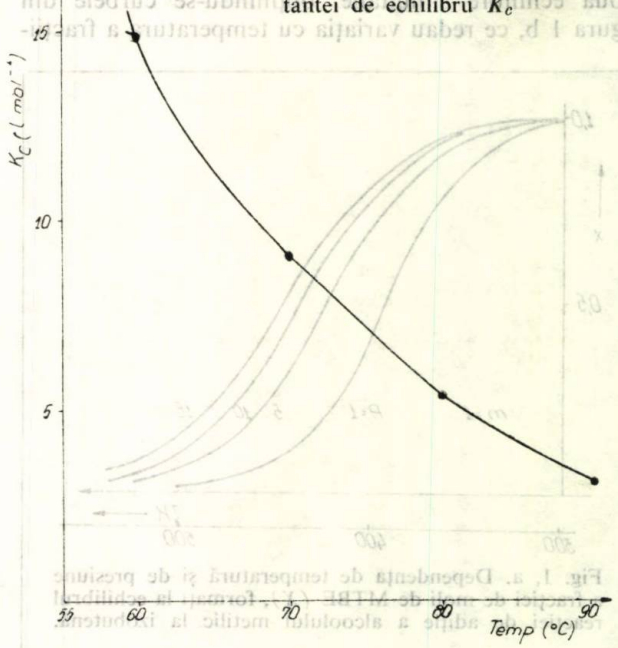
$$A + l \overset{K_1}{\rightleftharpoons} A \cdot l; \qquad K_1 = \varrho_A / C_A \varrho_L \tag{1}$$

$$B + l \overset{K_2}{\rightleftharpoons} B \cdot l; \qquad K_2 = \varrho_B / C_B \varrho_L \tag{2}$$

$$A \cdot l + B \cdot l \overset{K_3}{\rightleftharpoons} C \cdot l + l; \qquad K_3 = \varrho_C \varrho_L / \varrho_A \varrho_B \tag{3}$$

$$C \cdot l \overset{K_4}{\rightleftharpoons} C + l; \qquad K_4 = C_C \cdot \varrho_L / \varrho_C \tag{4}$$

Fig. 5 Variația cu temperatura a constantei de echilibru K_c



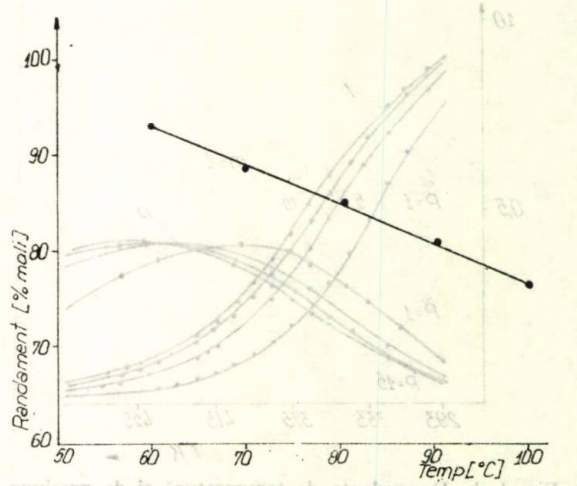


Fig. 6. Influența temperaturii asupra randamentului reacției de formare a MTBE.

unde:

C_A, C_B, C_C — reprezintă concentrațiile în soluție de izobutenă (A), alcool metilic (B) și MTBE (C);

ρ_A; ρ_B; ρ_C — concentrațiile formelor adsorbite (densitate superficială);

ρ_1 — densitatea centrilor activi, liberi;

$K_C = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ — constanta globală de echilibru, $l \cdot mol^{-1}$.

Deducerea ecuațiilor globale de viteză

Pentru stabilirea mecanismului de reacție, au fost luate în considerație următoarele ipoteze posibile:

a. Etapa lentă corespunde la chemosorbția olefinelor pe centrii activi liberi „*l*" și ecuația globală de viteză este:

$$r = k_1 \cdot C_A \cdot \rho_L - k_1' \cdot \rho_A =$$

$$= \frac{k_1 \cdot L}{1 + \frac{1}{K_2K_3K_4} \cdot \frac{C_C}{C_B} + K_2C_B + \frac{1}{K_4} C_C} \left[C_A - \frac{1}{K_C} \cdot \frac{C_C}{C_B} \right] \quad (5)$$

unde $L = \rho_L + \rho_A + \rho_B + \rho_C$ reprezintă numărul total de centri activi.

b. Etapa lentă corespunde chemosorbției alcoolului pe centrii activi liberi, ecuația vitezei globale de reacție fiind:

$$r = \frac{k_2 \cdot L}{1 + \frac{1}{K_1K_3K_4} \cdot \frac{C_C}{C_A} + K_1C_A + \frac{1}{K_4} C_C} \left[C_B - \frac{1}{K_C} \cdot \frac{C_C}{C_A} \right] \quad (6)$$

c. Etapa lentă corespunde interacțiunii celor două specii chemosorbite cu eliberarea de centri activi:

$$r = k_3\rho_A \cdot \rho_B - k_3'\rho_C \cdot \rho_L; \quad \left(K_3 = \frac{k_3}{k_3'} \right)$$

$$r = \frac{k_3 \cdot K_1K_2L^2}{\left(1 + K_1C_A + K_2C_B + \frac{1}{K_4} C_C \right)^2} \left[C_A \cdot C_B - \frac{C_C}{K_C} \right] \quad (7)$$

d. Etapa lentă corespunde desorbției produsului de reacție, cu eliberarea de centri activi:

$$r = k_4\rho_C - k_4' \cdot C_C\rho_L =$$

$$= \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot k_4 \cdot L}{1 + K_1C_A + K_2C_B + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot C_A \cdot C_B} \left[C_A \cdot C_B - \frac{C_C}{K_C} \right] \quad (8)$$

Calculul vitezelor inițiale de formare a MTBE din datele experimentale

Viteza inițială de formare a MTBE a fost calculată cu relația:

$$r_0 = \frac{k_1L}{1 + K_2C_{B_0}} C_{A_0} \quad (9)$$

în cazul ipotezei „*a*", ecuație ce poate fi scrisă sub forma modelului matematic (10):

$$\frac{C_{A_0}}{r_0} = \frac{1}{k_1L} + \frac{K_2}{k_1L} C_{B_0} = A_0 + A_1C_{B_0} \quad (10)$$

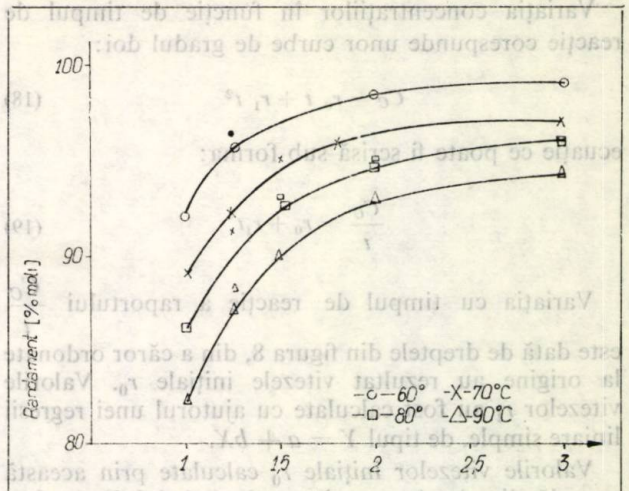


Fig. 7. Influența raportului molar m (metanol:izobutenă) asupra randamentului reacției de formare a MTBE.

În cazul ipotezei „*b*" se ajunge la modelul matematic (12):

$$r_0 = \frac{k_2L}{1 + K_1C_{A_0}} C_{B_0} \quad (11)$$

$$\frac{C_{B_0}}{r_0} = \frac{1}{k_2L} + \frac{K_1}{k_2L} C_{A_0} = B_0 + B_1C_{A_0} \quad (12)$$

În cazul ipotezei „*c*" ecuația se scrie sub forma modelului matematic (13):

$$r_0 = \frac{k_3K_1K_2L^2}{(1 + K_1C_{A_0} + K_2C_{B_0})^2} C_{A_0}C_{B_0}$$

$$\left(\frac{C_{A_0}C_{B_0}}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{L(K_1K_2K_3)^{1/2}} (1 + K_1C_{A_0} + K_2C_{B_0}) =$$

$$= C_0 + C_1X + C_2Y \quad (13)$$

unde:

$$C_0 = \frac{1}{L(k_3 \cdot K_1 \cdot K_2)^{1/2}} \qquad C_1 = \frac{K_1}{(k_3 \cdot K_1 \cdot K_2)^{1/2}}$$

$$C_2 = \frac{K_2}{L(k_3 \cdot K_1 \cdot K_2)^{1/2}} \quad (14)$$

iar în cazul ipotezei „*d*" ecuația se scrie sub forma modelului matematic (16):

$$r_0 = \frac{K_1K_2K_3k_4L}{1 + K_1C_{A_0} + K_2C_{B_0} + K_1K_2K_3C_{A_0}C_{B_0}} \cdot C_{A_0}C_{B_0} \quad (15)$$

$$\frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0}}{r_0} =$$

$$= \frac{1}{K_1K_2K_3k_4L} [1 + K_1C_{A_0} + K_2C_{B_0} + K_1K_2K_3C_{A_0}C_{B_0}] =$$

$$= D_0 + D_1X + D_2Y + D_{12}XY \quad (16)$$

unde:

$$D_0 = \frac{1}{k_4 \cdot K_1K_2K_3L} \qquad D_2 = \frac{K_2}{k_4 \cdot K_1K_2K_3L}$$

$$D_1 = \frac{K_1}{k_4K_1K_2K_3L} \qquad D_{12} = \frac{1}{k_4 \cdot L} \quad (17)$$

Variația concentrațiilor în funcție de timpul de reacție corespunde unor curbe de gradul doi:

$$C_C = r_0\ t + r_1\ t^2 \tag{18}$$

ecuație ce poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{C_C}{t} = r_0 + r_1 t \tag{19}$$

Variația cu timpul de reacție a raportului $\frac{C_C}{t}$ este dată de dreptele din figura 8, din a căror ordonate la origine au rezultat vitezele inițiale r_0. Valorile vitezelor r_i au fost calculate cu ajutorul unei regresii liniare simple, de tipul $Y = a + bX$.

Valorile vitezelor inițiale r_0 calculate prin această metodă din datele experimentale (tabelul 2) au fost

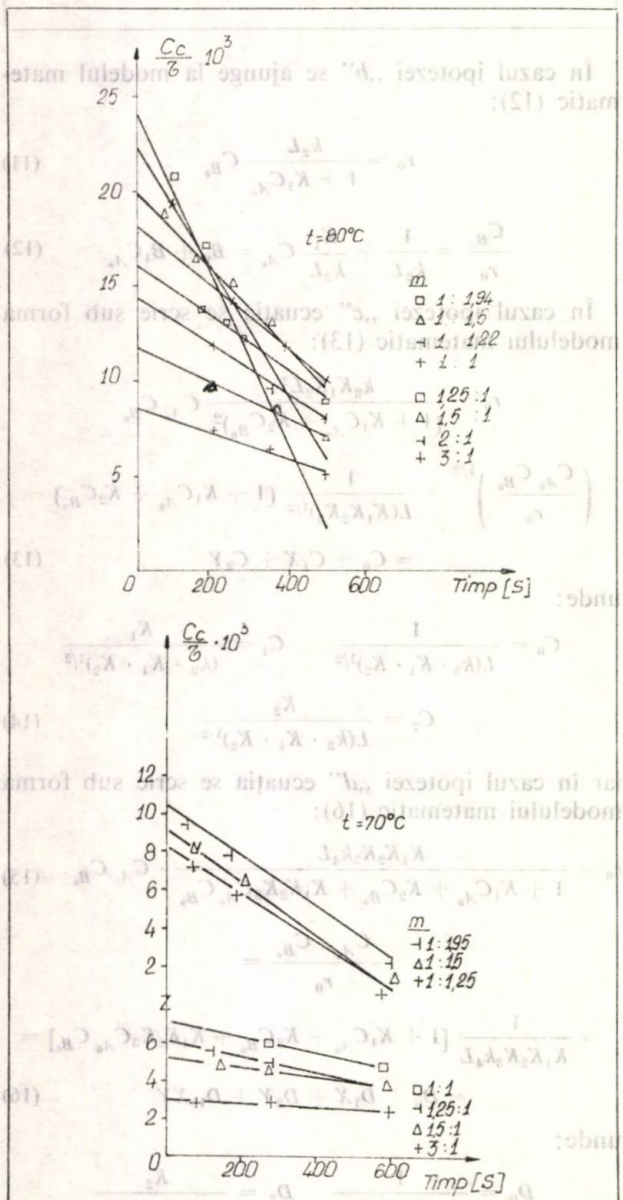


Fig. 8. Determinarea grafică a vitezelor inițiale (r_0) de formare a MTBE.

Tabelul 2

VALORILE VITEZELOR INIȚIALE DE FORMARE A MTBE

Nr. crt.	Temp., °C	t, s	C_c, mol·l^{-1}	C_c/t, mol·l^{-1}·s^{-1}	$r_0 \cdot 10^3$, mol·l^{-1}·s^{-1}	$r_1 \cdot 10^6$, mol·l^{-1}·s^{-1}
1	60	600	0,857	1,428	1,472	−0,0762
		1 200	1,654	1,378		
2		600	1,039	1,732	1,900	−0,2800
		2400	3,934	1,649		
3		600	1,125	1,875	2,190	−0,4200
		1 200	2,021	1,684		
4		400	0,914	2,285	2,580	−0,7400
		700	1,443	2,061		
		1 200	2,025	1,688		
5	70	300	0,849	2,830	3,030	−0,700
		600	1,57	2,617		
6		180	0,956	5,311	5,410	−2,214
		300	1,44	4,800		
		600	2,449	4,082		
7		150	0,853	5,687	6,090	−3,453
		300	1,515	5,050		
		600	2,411	4,018		
8		330	1,820	6,067	7,180	−3,586
		600	3,017	5,028		
9		90	0,681	7,567	8,470	−11,99
		210	1,250	5,952		
10		90	0,757	8,411	9,340	−13,470
		210	1,367	6,510		
11		60	0,58	9,667	10,540	−12,690
		180	1,486	8,256		
12	80	300	2,165	7,217	8,650	− 5,575
		450	2,830	6,289		
		600	3,093	5,155		
13		300	2,857	9,523	11,700	− 7,744
		450	3,91	8,689		
		600	4,320	7,200		
14		300	3,34	11,133	14,210	−10,369
		450	4,285	9,522		
		600	4,820	8,033		
15		180	2,500	13,889	15,930	−11,343
		300	3,800	12,667		
		600	5,216	8,693		
16		180	2,898	16,100	18,120	−12.786
		450	5,405	12,011		
		600	5,909	9,848		
17		90	1,702	18,911	19,780	−17,309
		180	2,978	16,544		
		270	4,180	15,481		
		420	5,396	12,848		
18		110	2,104	19,127	22,010	−26,622
		210	3,575	17,025		
		300	4,207	14,023		
19		110	2,291	20,827	23,880	−35,890
		210	3,618	17,229		
		330	3,972	12,036		

utilizate la calculul mărimilor:

$$\frac{C_{A_0}}{r_0};\quad \frac{C_{B_0}}{r_0};\quad \left(\frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0}}{r_0}\right)^{1/2} \text{ și } \frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0}}{r_0}$$

ale căror valori sînt redate de tabelul 3.

Variația cu concentrația de MTBE a rapoartelor $\frac{C_{A_0}}{r_0}$ și $\frac{C_{B_0}}{r_0}$ este, de asemenea, liniară (fig. 9÷10). Din ordonatele la origine ale acestor drepte au rezultat valorile coeficienților A_0 și B_0 din modelul matematic

Tabelul 3

VALORILE FUNCȚIILOR C_{A_0}/r_0; C_{B_0}/r_0; $\left(\frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0}}{r_0}\right)^{1/2}$ ȘI $C_{A_0}\ C_{B_0}/r_0$ LA DIFERITE CONCENTRAȚII INIȚIALE C_{A_0} ȘI C_{B_0}

Temp., °C	Exp.	C_{A_0}, mol · l^{-1}	C_{B_0}, mol · l^{-1}	C_{C_0}, mol · l^{-1}	C_{A_0}/r_0, s	C_{B_0}/r_0, s	$(C_{A_0}\ C_{B_0}/r_0)^{1/2}$, mol$^{1/2}$ · l$^{-1/2}$ s$^{1/2}$	$C_{A_0}\ C_{B_0}/r_0 \cdot 10^2$, mol · l^{-1} s
60	1	5,52	11,29	1,47	3746,60	7669,84	205,67	42,30
	2	6,28	9,42	1,9	3305,79	4958,95	176,49	31,15
	3	6,70	8,37	2,19	3057,99	3822,51	160,00	25,60
	4	7,18	7,18	2,58	2782,95	2782,95	141,36	19,98
70	5	4,42	13,53	3,03	1458,75	4465,35	140,49	19,74
	6	6,28	9,42	5,41	1160,81	1741,59	104,58	10,94
	7	6,70	8,37	6,09	1099,67	1374,38	95,94	9,20
	8	7,18	7,18	7,18	1000,42	1000,42	84,77	7,19
	9	7,69	6,08	8,47	907,67	717,36	74,26	5,52
	10	8,01	5,25	9,34	857,60	562,10	67,10	4,50
	11	8,43	4,34	10,54	799,81	411,76	58,92	3,47
80	12	4,42	13,53	8,65	510,98	1564,16	83,15	6,91
	13	5,51	11,03	11,70	471,34	942,74	72,10	—
	14	6,28	9,42	14,21	441,94	662,91	64,52	4,16
	15	6,69	8,37	15,93	419,96	525,49	59,29	3,52
	16	7,25	7,25	18,12	399,89	399,89	53,83	2,90
	17	7,60	6,21	19,78	384,07	313,70	48,82	2,38
	18	8,01	5,26	22,01	364,02	238,89	43,75	1,91
	19	8,43	4,34	23,88	353,04	181,66	39,13	1,53

dedus, coeficienții A_1 și B_1 fiind calculați prin regresie liniară (tabelul 4).

Coeficienții C_0, C_1, C_2 și D_0, D_1, D_2, D_{12} au fost calculați folosind regresiile multiple corespunzătoare.

În tabelul 5 sînt prezentate valorile constantelor și grupelor de constante cinetice și termodinamice pentru cele patru ipoteze emise la stabilirea mecanismului de reacție, calculate cu ecuațiile (10), (12), (13) și (16). Aceste constante, reprezentate în coordonatele Arrhenius și Van't Hoff, au condus la dreptele din figurile 11—12, rezultînd pentru reacția de adiție a alcoolului metilic la izobutenă o energie de activare $E_a = 16 \cdot 300 \pm 200$ cal · mol^{-1} și o entalpie medie de reacție $< \Delta H > = -10\,000 \pm 200$ cal · mol^{-1}.

Analiza valorilor constantelor cinetice și termodinamice prezentate în tabelul 5 conduc la eliminarea ipotezelor „*b*", „*c*" și „*d*". Prelucrarea matematică a datelor experimentale utilizînd ecuațiile de viteză deduse pentru ultimele trei ipoteze au condus la valori negative ale acestor termeni, valori ce devin inacceptabile din punct de vedere fizico-chimic.

Din prelucrarea datelor experimentale cu acest model cinetic a rezultat că izobutena participă într-o etapă cinetică mai importantă decît alcoolul metilic, această etapă, în conformitate cu ipoteza „*a*", fiind chemosorbția olefinei pe centrii acizi ai rășinii cu

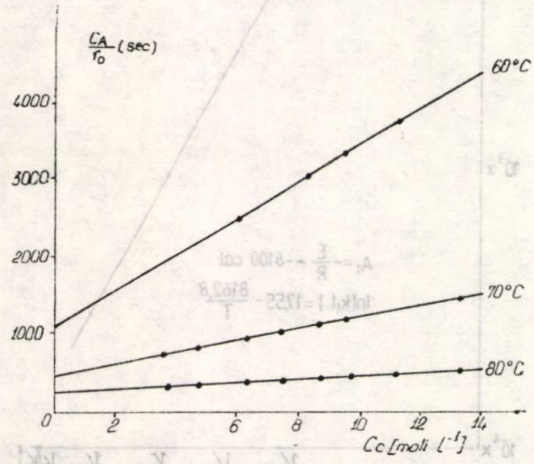


Fig. 9. Variația cu concentrația de MTBE a raportului concentrației de izobutenă la viteza inițială de formare a MTBE.

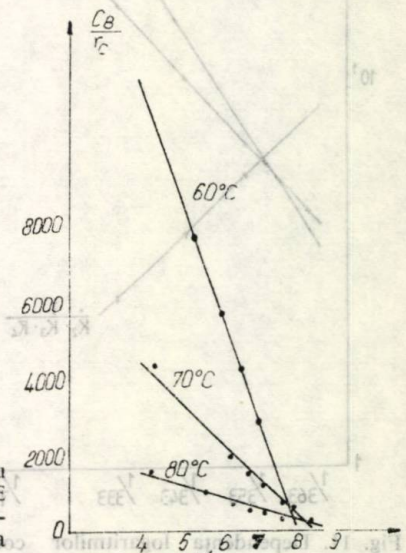


Fig. 10. Variația cu concentrația de MTBE a raportului concentrației de metanol la viteza inițială r_0.

Tabelul 4

VALORILE COEFICIENȚILOR *A*, *B*, *C* ȘI *D*, CALCULAȚI DIN DATELE EXPERIMENTALE

Temp., °C	A_0	A_1	B_0	B_1	C_0	C_1	C_2
60	1096	238,6	2 3 873,9	−2969,7	−139	16,67	22,38
70	479,15	72,56	8 492,6	−1009,5	− 43,4	6,2	11,58
80	273,91	17,64	2 866,3	− 334	−36,37	5,3	7,13
	$D_0 10^3$	$D_1 10^3$	$D_2 10^3$	$D_{12} 10^3$			
60	−111	11,08	11,488	−0,603	—	—	—
70	−11,5	1,0	2,66	−0,161	—	—	—
80	−1,82	0,169	0,758	−0,038	—	—	—

Tabelul 5

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI ȘI TERMODINAMICI REZULTATE PENTRU IPOTEZELE LUATE ÎN STUDIU

Temp., °C	Ipoteza *A*		Ipoteza *B*		Ipoteza *C*			Ipoteza *D*			
	$k_1L \cdot 10^3$, s^{-1}	K_2, $l \cdot mol^{-1}$	$k_2L \cdot 10^6$, s^{-1}	K_1, $l \cdot mol^{-1}$	$k_2L^2 \cdot 10^3$, mol/l s.	K_1, $mol \cdot l^{-1}$	K_2, $mol \cdot l^{-1}$	$k_1L \cdot 10^3$, mol/l s.	K_1, $mol \cdot l^{-1}$	K_2, $mol \cdot l^{-1}$	K_3, —
60	0,9124	0,2141	41,88	−0,1244	2,680	−0,1199	−0,1610	− 1,658	−0,100	−0,103	0,526
70	2,0870	0,1514	117,75	−0,1189	13,910	−0,1429	−0,2670	− 6,211	−0,095	−0,231	0,634
80	3,6508	0,0644	438,87	−0,1165	26,287	−0,1467	−0,1961	−26,316	−0,093	−0,416	0,540

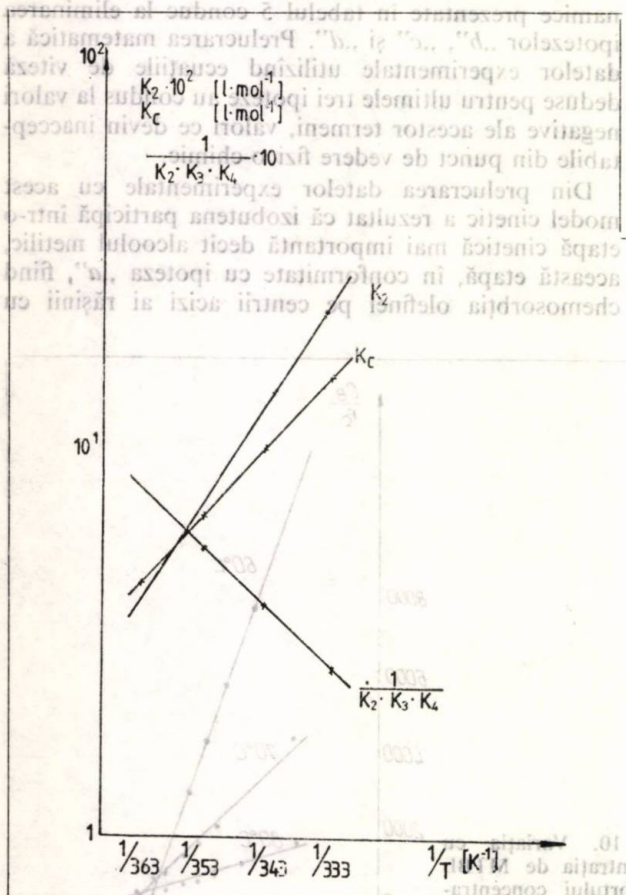


Fig. 11. Dependența logaritmilor constantelor de echilibru în funcție de inversul temperaturii.

macropori interni, ecuația vitezei globale a reacției fiind:

$$r = \frac{k_1 L}{1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \cdot \frac{C_C}{C_B}} \left[C_A - \frac{1}{K_C} \frac{C_C}{K_2 C_B} \right]$$

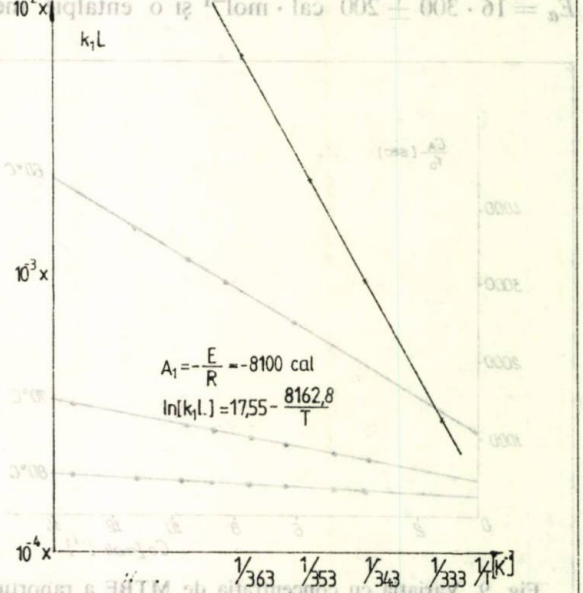
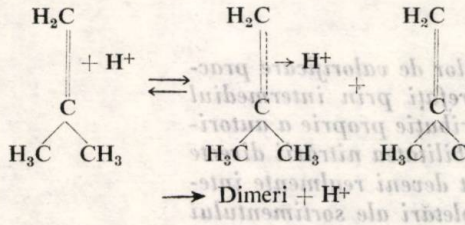


Fig. 12. Dependența logaritmului constantei globale de viteză în funcție de inversul temperaturii.

Prin încercări succesive s-a găsit că termenul $\frac{1}{K_4}$ de la numitorul expresiei vitezei globale de reacție este foarte mic și, deci, poate fi neglijat.

Acest mecanism presupune interacțiunea directă a olefinei cu funcțiile acide și, ca urmare, ar fi fost de așteptat formarea unor cantități de diizobutenă cu mult mai mari. Se cunoaște faptul că dimerizarea izobutenei în cataliză acidă omogenă decurge după mecanismul:



Este evident că alcoolul metilic deține un rol hotărîtor în selectivitatea reacției cu izobutena. În tabelul 6 se prezintă dependența vitezei inițiale de reacție în funcție de concentrația alcoolului metilic la o concentrație inițială a izobutenei de 5 moli · l^{-1}, în diluție cu *n*-hexan. Se observă că viteza inițială de formare a MTBE este independentă de concentrația alcoolului metilic. Această evoluție indică ordinul zero al vitezei de reacție în raport cu acest reactant.

Tabelul 6

VITEZA INIȚIALĂ DE REACȚIE PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII DE MeOH.

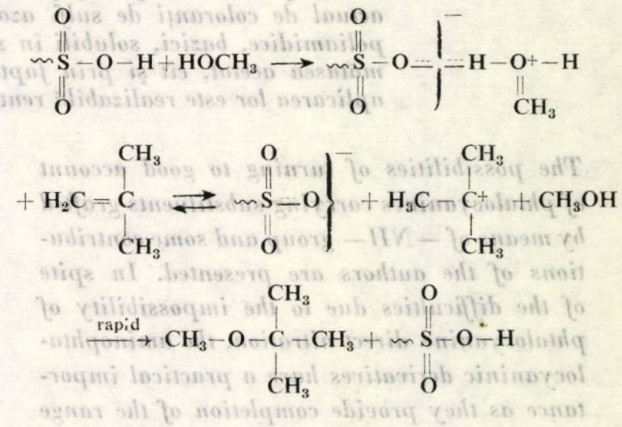
$r_0 \cdot 10^3$ moli MTBE · $l^{-1} \cdot s^{-1}$	1,63	1,61	1,49	1,48	1,62	1,49
Concentrații CH_3OH moli l^{-1}	5	6	7	8	9	10

Ordinul zero al vitezei de reacție în raport cu alcoolul metilic și reținerea preferențială a alcoolului metilic în macroporii interni ai cationitului atunci cînd un amestec de olefină alcool-eter este percolat la rece de-a lungul unui strat fix de cationit, sînt argumente suficiente pentru a atribui alcoolului metilic și funcția de solvent protic.

Solvatarea protonilor din rețeaua macroporoasă a cationitului de către alcoolul metilic determină selectivitatea deosebit de mare a reacției de eterificare.

În cazul micșorării concentrației alcoolului metilic sub cea corespunzătoare raportului $m = 0{,}8$ este prezentă și reacția de dimerizare a izobutenei. S-au constatat o creștere pronunțată a vitezei reacției de adiție a alcoolului metilic și un ordin de reacție negativ și fracționar în raport cu acesta, atunci cînd reacția a fost condusă în exces de izobutenă.

Toate aceste rezultate pledează pentru un mecanism ionic al reacției de adiție a alcoolilor la olefine, prin interacțiuni acid—bază, etapa determinată de viteză fiind protonarea dublei legături $>C=C<$ prin transferul la aceasta a protonului solvatat de alcool:



Bibliografie

1. FLORIS, T., Information Chimie, nr. 171, noien.b. 1977, p. 241.
2. * * * Hydroc. Process. **56**, nr. 11, 1977, p. 185.
3. CLEMENTI, A., ORIANI, G., Hydroc. Process. **59**, nr. 12, 1979, p. 109.
4. * * * Brevet R. P. Ungară 11552 (Cl Co7c), 1976.
5. KUNIN, R., MEITZNER, E., OLINE, J. IEC Prod. Res. Dev. **1**, nr. 2, 1962, p. 140.
6. KUNIN, R., MEITZNER, E., BORTNICK, N.J. Am. Chem. Soc. **84**, nr. 1, 1962, p. 305.
7. THUENER, F. W. Chem. Ec. Eng. Rev. **11**, nr. 7, 1979, p. 23.
8. * * * Brevet R.S.R. nr. 73358, 1979.
9. ANCILLOTTI, F., MASSI MAURI, M., PESCAROLLO, E. J. Catalysis, **46**, nr. 1, 1977, p. 49.

Intrat în redacție: 12.I.1982

brevete

COMPOZIȚIE GREU LAVABILĂ PENTRU PROTECȚIA FUNGICIDĂ A LEMNULUI

Brevet R.S.R. nr. 75685

Invenția se referă la o compoziție greu lavabilă, pentru protecția fungicidă a lemnului utilizat în condiții de umiditate ridicată împotriva atacului ciupercilor xilofage.

Compoziția este constituită din 66 părți în greutate amestec de fluorură — bifluorură de amoniu în raport de 2:1, în egreutat și 34 părți în greutate bicromat de sodiu.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— este persistentă și are o toxicitate redusă pentru om, plante și animale;

— poate fi aplicată prin procedee simple (pensulare, stropire, băi calde-reci și impregnare vid-presiune);

— nu modifică culoarea lemnului, conferindu-i numai nuanța patinei de timp.

Dosar nr. 96865 Int. Cl³: A01N59/10
Data înregistrării: 13.03.1979 Titular: Combinatul chimic — Tîrnăveni
Data publicării: 30.01.1981

HORST W. LANGFELD
ROMULUS PALEA
DORIN GAGEONEA

Posibilităţi de valorificare a aminoftalocianinelor

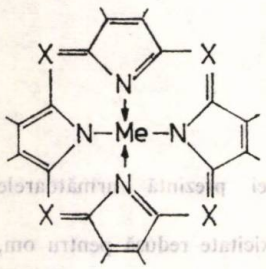
C.Z. 668.819.5

În lucrare se prezintă o imagine a posibilităţilor de valorificare practică a ftalocianinelor purtînd substituenţi grefaţi prin intermediul grupei —NH—, inclusiv unele aspecte de contribuţie proprie a autorilor. Cu toate dificult ăţiledeterminate de imposibilitatea nitrării directe a ftalocianinei, derivaţii aminoftalocianici pot deveni realmente interesanţi practic, atît prin faptul că oferă completări ale sortimentului actual de coloranţi de sulf, azoici de developare, acizi pentru fibre poliamidice, bazici, solubili în solvenţi organici, de dispersie pentru mătasea acetat, cît şi prin faptul că în anumite condiţii sinteza şi aplicarea lor este realizabilă rentabil.

The possibilities of turning to good account of phtalocyanines carrying substituents grafted by means of —NH— group and some contributions of the authors are presented. In spite of the difficulties due to the impossibility of phtalocyanine direct nitration, the aminophtalocyaninic derivatives have a practical importance as they provide completion of the range of sulphur dyes, developing azoic dyes, acid dyes for polyamidic fibres, basic dyes, dyes soluble in organic solvents and dispersion dyes for the acetate silk. Under certain conditions, their synthesis and application is efficiently carried out.

В работе перечисляются возможности практического использования фталоцианинов, имеющих привитые по группе —HN— заместители. Приводится вклад авторов в данный вопрос. При всех трудностях, связанных с невозможностью прямого нитрования фталоцианина аминофталоцианиновые производные могут стать действительно интересными для расширения существующего ассортимента красителей типа серусодержащих, азо для проявления, кислотных для полиамидных волокон, основных, растворимых в органических растворителях, дисперсии для ацетатного шелка. В определенных условиях синтез и использование этих производных могут быть рентабельны.

Ftalocianinele sînt tetrabenzo-tetraazaporfine înrudite cu derivaţii porfinici naturali de tipul heminei şi clorofilei [1—3], de care se deosebesc prin elementul de legătură *X* şi prin substituenţii din poziţiile 3 şi 4 ale nucleelor pirolice din structura :

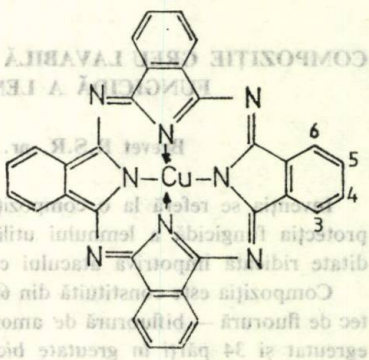


Porfine: X= —CH=
Ftalocianine: X= —N=

Toate aceste substanţe conţin un sistem aromatic cu 18 electroni delocalizaţi, ceea ce justifică tratarea lor unitară ca derivaţi aza-18-anulenici [4, 5].

Dr. ing. HORST WALTER LANGFELD şi ing. DORIN GAGEONEA, Întreprinderea de coloranţi „Colorom" — Codlea.
Dr. ing. ROMULUS PALEA Institutul politehnic „Traian Vuia" — Timişoara. Facultatea de tehnologie chimică.

Denumirea de ftalocianine, consacrată prin uz, sugerează pe de o parte materia primă din care se obţin acestea prin tetracondensare: derivaţi de acizi *o*-dicarboxilici aromatici, în cazul cel mai simplu de acid ftalic (anhidridă + uree, ftalimidă, izoindolenine, ftalodinitril [6—9]) şi, pe de altă parte, culoarea caracteristică albastră [10]. Prin grefarea de grupe laterale pe nucleele benzenice se obţin nuanţe verzi. Omologii rezultaţi din derivaţi de acizi *o*-dicarboxilici heterociclici oferă posibilitatea lărgirii paletei de nuanţe spre violet şi albastru-marin [11].



Complecşii ftalocianinelor cu metalele tranziţionale (Cu, Ni, Co, Fe) au o stabilitate excepţională [12], cel mai important fiind ftalocianina de cupru, notată în continuare, Ft:

De la lansarea fabricației industriale, în urmă cu 50 de ani [13], au fost sintetizați nenumărați derivați ai acesteia, monografiile de specialitate înregistrînd o literatură de brevete excepțional de vastă [6]. Produsele brevetate sînt în primul rînd pigmenți de mare valoare, dar și coloranți hidrosolubili, de sulf, de cadă, de developare etc., toți cu nuanțe albastre și verzi vii, neegalați de alte clase de coloranți și cu o rezistență la lumină excepțională. Totuși, numai o mică parte din aceștia, precum și din variantele tehnologice brevetate au găsit aplicare practică certă, succesul în această privință fiind condiționat pe de o parte de caracteristicile structurale ale substanței, determinînd proprietăți ca: substantivitatea, capacitatea de difuziune, forma de cristalizare, iar pe de altă parte de costul sintezei, respectiv al aplicării tinctoriale. Aceasta explică de altfel insistența continuării preocupărilor din domeniu, deoarece numai derivații cu grupe funcționale mici și ușor de introdus pot îmbina optim un efect tinctorial su perior, cu rentabilitatea obținerii și aplicării.

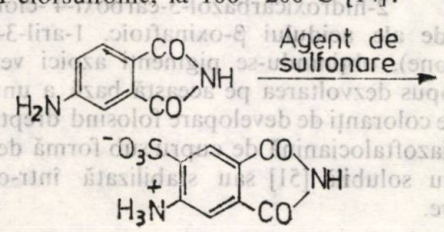
Ftalocaninele pot fi substituite electrofil în pozițiile 3, 4, 5 și 6 ale nucleelor benzenice, importanță practică prezentînd, mai ales, halogenarea, sulfonarea, sulfoclorurarea și clorometilarea [6—10]. Prin înlocuirea atomilor de clor mobili, din substituenții astfel introduși, se poate realiza în continuare grefarea a numeroase tipuri de catene laterale. Dacă o asemenea cale nu este posibilă, se poate recurge la utilizarea în sinteza primară ftalocianinică a derivaților de acid ftalic purtînd substituenți corespunzători. Astfel, se pune problema, de exemplu, în cazul obținerii nitro-ftalocianinelor, întrucît nitrarea directă cu acid azotic a ftalocianinei duce la descompunerea oxidativă a acesteia.

În lucrare vor fi prezentate posibilitățile de valorificare practică a ftalocianinelor purtînd substituenți grefați prin intermediul grupei —NH. Domeniul a fost mai puțin abordat, mai ales datorită dificultăților generate de imposibilitatea nitrării directe a ftalocianinei. Derivații aminoftalocianinici pot deveni, însă, realmente interesanți practic, atît prin faptul că oferă completări ale sortimentului actual de coloranți, cît și prin faptul că în anumite condiții sinteza și aplicarea lor este realizabilă în mod rentabil.

Obținerea aminoftalocianinelor

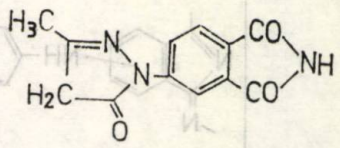
Pentru obținerea aminoftalocianinelor pot fi urmate practic următoarele trei căi:

a. Sinteza primară pornind de la derivați ai acidului aminoftalic. Reacția reușește satisfăcător numai dacă electronii neparticipanți ai azotului aminic sînt blocați prin acilare sau pe altă cale. De exemplu, este posibilă obținerea de acizi ftalocianin-4-amino-5-sulfonici utilizînd drept intermediar acidul 4-aminoftalimid-5-sulfonic, rezultat la rîndul lui prin sulfonarea 4-aminoftalimidei cu acid sulfuric concentrat, monohidrat, oleum sau acid clorsulfonic, la 100—200°C [14]:

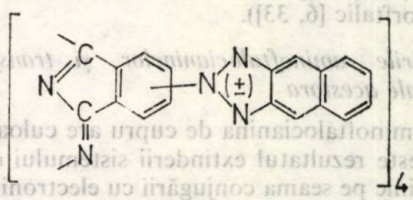


De asemenea, pot fi obținute acilaminoftalocianine (acil=acetil, butiril, propionil, benzoil, metilbenzoil, metoxibenzoil) pornind de la *o*-dinitrilii corespunzători. Produsele sînt de culoare verde și au fost propuse drept pigmenți [15]. De exemplu, tetra-4-acetilaminoftalocianina de nichel poate fi obținută încălzind 4-acetilaminoftalonitril cu clorură de nichel anhidră în chinolină, la 180°C [16]. Din acilaminoftalocianine pot fi obținute prin hidroliză acidă cu H_2SO_4 95% aminoftalocianinele propriu-zise [17], care pot fi prelucrate mai departe prin diazotare sau sulfurizare.

Ftalocianine avînd grefate resturi pirazolonice se pot obține dacă în sinteza primară intervin derivați de acid 4-(5'-oxo-2'-pirazolinil)-ftalic [18]:



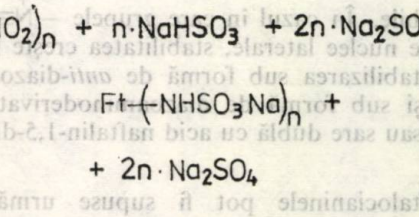
Se menționează și obținerea de tetranaftotriazolil-ftalocianină de cupru, condensînd în nitrobenzen, la 180—185°C, 3,4-dicarboxibenzen-azo-2'-aminoftalocianină, uree și clorură cuprică, în prezență de molibdat de amoniu [19]:



b. Obținerea de nitroftalocianine pornind de la derivați de acid nitroftalic, urmată de reducerea grupei nitro. S-au propus sinteze pornind de la 4-nitroftalonitril [20], de la anhidridă nitroftalică și uree [21] sau de la 4-nitroftalimidă și uree [22, 23, 26]. Realizată în condițiile obișnuite ale condensării ftalocianinice (în triclorbenzen, la 200°C, cu clorură cuprică și molibdat de amoniu drept catalizator), varianta din urmă înregistrează randamente foarte bune [28]. Se pot obține ftalocianine cu un număr variabil de grupe NO_2, cuprins între 1 și 4, introducînd în sinteză amestecuri de derivați nitroftalici cu derivați ftalici nesubstituiți.

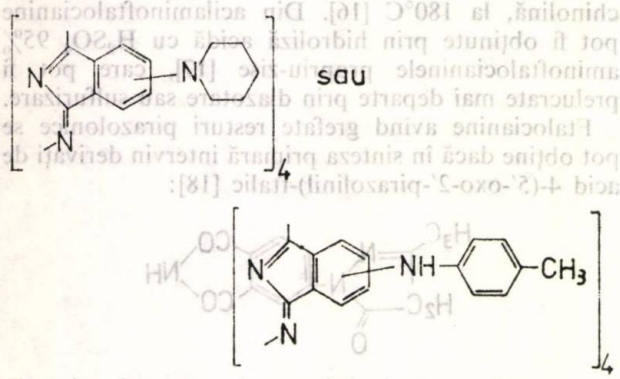
Reducerea nu ridică probleme deosebite și este ușor realizabilă cu sulfură de sodiu [23—26], cu hidrosulfit de sodiu [22, 24], cu staniu sau zinc, sau cu clorură stanoasă în mediu acid mineral [24, 25], precum și prin alte metode.

Prin reducerea nitroftalocianinelor în condițiile reacției Piria:



se obțin acizi ftalocianinsulfaminici, utilizabili pentru vopsirea poliamidelor [32].

c. Înlocuirea atomului de clor din clorftalocianine. Se pot obține astfel alchil-, aralchil- sau cicloalchilaminoftalocianine încălzind clorftalocianine împreună cu aminele respective, în prezență de hidroxid de potasiu și cupru, într-un solvent organic (de exemplu în naftalină, la 350°C) [27]:



Clorderivații supuși aminării se obțin fie prin clorurarea incompletă a ftalocianinelor, prin procedee cunoscute [5, 7], fie, în scopul obținerii unui compus substituit selectiv, folosind la condensarea ftalocianinică derivați corespunzători de acid ftalic (de exemplu acid 4-clorftalic [6, 33]).

Utilizările aminoftalocianinelor și transformările posibile ale acestora

Tetraaminoftalocianina de cupru are culoare verde, ceea ce este rezultatul extinderii sistemului cromofor ftalocianinic pe seama conjugării cu electronii neparticipanți ai grupelor NH_2 [28]. În mediu acid, se protonează ușor, schimbîndu-și culoarea în albastru (grupele electronodonoare $-NH_2$ se transformă în electronoacceptoarele $-NH_3^+$).

Aminoftalocianinele nu pot fi folosite ca atare drept pigmenți. Adăugate, însă, în cantități mici pigmenților albaștri obișnuiți, conferă acestora rezistență la recristalizare din solvenți organici [29]. Eficiente sînt mai ales ftalocianinele de cupru cu puține grupe NH_2 (1—2) grefate în pozițiile 4. Grupele NH_2 din pozițiile 3 sau 6 nu au efect [30].

Interesanți sînt derivații obținuți prin modificarea grupelor NH_2, în această privință detașîndu-se ca spectru de posibilități, mai ales, diazotarea și transformările sărurilor de diazoniu, apoi sulfurizarea, acilarea, precum și alte reacții.

Diazotarea aminoftalocianinelor și transformarea diazoderivaților.

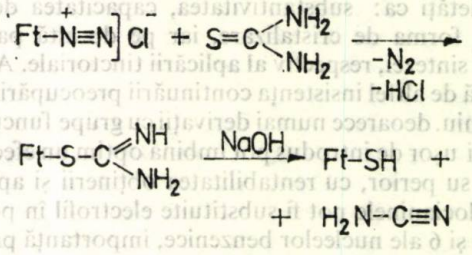
Tetraaminoftalocianinele se diazotează relativ ușor în mediu mineral acid apos (acid clorhidric), cu azotit de sodiu, la 5°C [34—37]. Sărurile de diazoniu sînt solubile în apă (culoarea soluției verde închis) și puțin stabile. În cazul în care grupele $-\overset{+}{N}\equiv N$ sînt grefate pe nuclee laterale, stabilitatea crește [38]. S-a propus stabilizarea sub formă de *anti*-diazotat [39], precum și sub formă de diazoaminoderivat, diazosulfonat sau sare dublă cu acid naftalin-1,5-disulfonic [40].

Diazoftalocianinele pot fi supuse următoarelor modificări, prin reacții chimice în cursul cărora grupa $-\overset{+}{N}\equiv N$ poate fi eliminată sau menținută, după caz:

a. Descompunerea cu degajare de azot, prin care forma solubilă a sării de diazoniu se transformă în pigment ftalocianinic insolubil. Pe această bază s-a propus un tip specific de coloranți de developare [41].

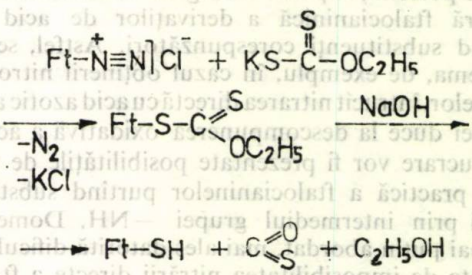
b. Înlocuirea grupei diazo cu grupa —SCN sub acțiunea sulfocianurilor alcaline (reacție Sandmeyer). Tiocianoftalocianinele astfel obținute se pretează foarte bine la vopsirea fibrelor celulozice după tehnologia coloranților de sulf, grupele —SCN hidrolizînd probabil la —SH în procesul de vopsire [42, 43].

c. Transformarea în S-izotiocarbamide, ca urmare a interacțiunii cu tioureea [44], și hidroliza alcalină a acestora la mercaptoderivați [45]:



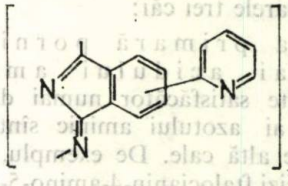
Pe acest principiu a fost elaborată o altă cale de obținere de coloranți de sulf ftalocianinici [46].

d. Tratarea sării de diazoniu cu xantogenat de potasiu și hidroliza alcalină a esterului xantogenic [47]. Mercaptoderivatul format:



reprezintă, de asemenea un colorant de sulf veritabil.

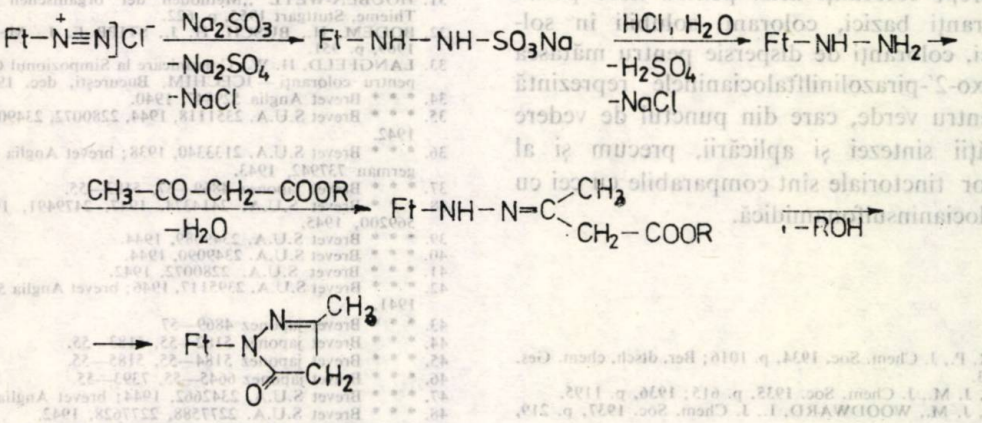
e. Înlocuirea grupei diazo prin arilare homolitică (reacție Gomberg). În asemenea condiții, se poate obține, de exemplu, tetrapiridilftalocianină de cupru prin reacția piridinei cu tetraaminoftalocianină de cupru diazotată [48, 49]. Produsul este un pigment verde:



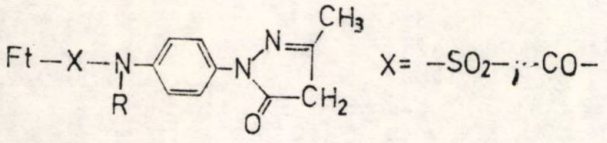
f. Azocuplarea di-, tri- sau tetradiazoftalocianinelor cu cuplante lipsite de grupe solubilizante (α- și β-naftol, acetoacetanilidă, acetilacet-*o*-tolididă, acetilacet-*o*-cloranilidă, 2-hidroxicarbazol-3-carboxi-4'-cloranilidă, arilamide ale acidului β-oxinaftoic, 1-aril-3-metil-5-pirazolone), obținîndu-se pigmenți azoici verzi [50]. S-a propus dezvoltarea pe această bază a unui sortiment de coloranți de developare folosind drept azosare tetra-diazoftalocianină de cupru sub formă de sare de diazoniu solubilă [51] sau stabilizată într-o formă oarecare.

S-a propus, de asemenea, obținerea de coloranți hidrosolubili prin cuplare cu cuplante ce conțin grupe solubilizante (SO_3H, COOH) [52].

g. Reducerea grupei $-\overset{+}{N}\equiv N$ la grupa $-NH-NH_2$ și condensarea hidrazinderivaților astfel obținuți cu esteri de acizi β-cetonici. Rezultă pe această cale compuși pirazolonftalocianinici, a căror utilizare principală ar putea fi aceea de azonaftoli pentru coloranți de developare verzi [18]:



Prin vecinătatea grupei CO cu N, pirazolonele au caracterul unor amide [4], reprezentînd un caz particular de componentă separatoare amidică [23, 28, 53]. Nuanța verde a colorantului de developare rezultă prin amestecarea intramoleculară a nuanțelor părților de moleculă separate de componenta amidică: cea albastră, caracteristică sistemului ftalocianinic, și cea galbenă, caracteristică sistemului azoic format prin cuplarea unei azosări potrivite, la grupa metilenică. Azonaftolii menționați reprezintă o interesantă variantă a azonaftolilor pentru verde, la care grupa amidică se leagă prin —CO— sau $-SO_2-$ de nucleul ftalocianinic [54, 55]:



Prin sulfonarea 5′-oxo-2′-pirazolinilftalocianinelor menționate cu oleum 20%, la 10—15°C, se formează, în principal, acizii 4′-sulfonici ai acestora. Cum grupa sulfonică fixată la grupa metilen pirazolonică este în general ușor de înlocuit prin substituție electrofilă [56], pe această cale este realizabilă o nouă variantă de developare: fibra se vopsește mai întîi „direct" cu 5′-oxo-4′-sulfo-2′-pirazolinilftalocianină, iar în etapa a doua se cuplează cu azosarea corespunzătoare printr-un procedeu obișnuit de developare acidă, cationul de diazoniu înlocuind în aceste condiții, electrofil, grupa SO_3H din poziția 4′[18].

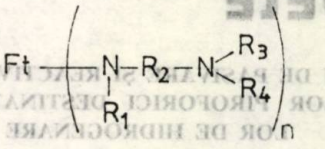
Sulfurizarea aminoftalocianinelor

Calea uzuală de sulfurizare în clasa coloranților ftalocianinici prevede sulfoclorurarea, urmată de reducerea grupelor $-SO_2Cl$ la —SH cu un agent de reducere potrivit [6—10, 57]. Prin tratarea aminoftalocianinelor cu acid clorsulfonic la 70—150°C și reducerea produsului de sulfoclorurare cu metal (fier, zinc) în mediu mineral—acid se obțin coloranți de sulf cu nuanțe de la gri-albăstrui pînă la gri-verzui [58], deosebite net de cele obținute din ftalocianine fără grupe amino. Dacă masei de la sulfoclorurare i se adaugă înainte de reducere monoclorură de sulf și hidroxilamină, calitatea coloranților de sulf obținuți se îmbunătățește [59].

N-substituții ale aminoftalocianinelor

Prin N-acilarea aminoftalocianinelor cu dicetenă se obțin cuplante valoroase pentru coloranți azoici verzi [60]. Acilarea cu arilsulfocloruri care au substituenți electronoacceptori (de exemplu: 4-nitrobenzensulfoclorură) conduce la structuri colorante cu nuanțe verzi-oliv [28], care pot fi valorificate drept coloranți de dispersie, mai ales dacă o parte din grupele amino se alchilează prin hidroxi- sau cianoetilare [23]. Cu toată dimensiunea mare a moleculei, astfel de substanțe se dispersează ușor prin procedeele obișnuite și vopsesc cu randamente satisfăcătoare acetatul de celuloză după tehnologia coloranților de dispersie.

Prin N-alchilarea aminoftalocianinelor se pot obține coloranți bazici. De exemplu [61]:



$R_1 = H$ sau alchil; $R_2 =$ rest bivalent aciclic; R_3, $R_4 =$ rest alifatic $n = 1 \ldots 4$.

Concluzii

În lucrare se prezintă, pe baza datelor din literatura de specialitate posibilitățile de valorificare tehnologică a aminoftalocianinelor. Obținerea aminoftalocianinelor prin reducerea nitroftalocianinelor corespunzătoare și a acestora din derivați nitronaftalici accesibili (nitrarea ftalimidei nu ridică, de exemplu, probleme deosebite [31]), decurge cu randamente comparabile cu cele ale sulfo- sau cloroderivaților ftalocianinici. Unele sinteze pornind de la derivați

4-aminoftalici N-substituiţi cu grupe electronoatrăgătoare pot fi realizate, de asemenea, cu randamente acceptabile.

Dintre posibilităţile de valorificare se detaşează, deocamdată, ca importanţa practică, aceea de utilizare drept adaos de stabilizare faţă de recristalizare pentru pigmenţii albaştri ftalocianinici obişnuiţi, drept materie primă pentru coloranţi de sulf, drept componentă naftolică pentru coloranţi azoici de developare, precum şi drept coloranţi acizi pentru fibre poliamidice, coloranţi bazici, coloranţi solubili în solvenţi organici, coloranţi de dispersie pentru mătasea acetat. 5'-Oxo-2'-pirazolinilftalocianinele reprezintă azonaftoli pentru verde, care din punctul de vedere al rentabilităţii sintezei şi aplicării, precum şi al performanţelor tinctoriale sînt comparabile cu cei cu structură ftalocianinsulfonamidică.

Bibliografie

1. LINSTEAD, R. P., J. Chem. Soc. **1934**, p. 1016; Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1939, p. 93.
2. ROBERTSON, J. M., J. Chem. Soc. **1935**, p. 615; **1936**, p. 1195.
3. ROBERTSON, J. M., WOODWARD, I., J. Chem. Soc. **1937**, p. 219, **1940**, p. 36.
4. NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", II. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1980, p. 594.
5. RYS P., ZOLLINGER, H., „Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes", Wiley Interscience, London 1972.
6. MOSER, F.H., THOMAS, A. L., „Phtalocyanine Compounds", Reinhold Publ. Corp., New-York 1963.
7. * * * Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", ed. III, **13**, p. 696—716.
8. BOOTH, G., Chimia **19**, 1965, p. 201.
9. SCHWEIZER, H. R., „Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischen produkte", Berlin 1964, p. 505—513.
10. FLORU, L., URSEANU, F., TĂRĂBĂŞANU, C., PALEA, R., „Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi coloranţilor organici", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1980, p. 471.
11. WOLF, W., DEGENER, E., PETERSON, S., Angew. Chem. **72**, 1960, p. 963.
12. BAUMANN, H., HENSEL, H. R., Fortsch. chem. Forsch., **7**, 1967, p. 751.
13. * * * Brevet Anglia 322169, 1929.
14. * * * Brevet S.U.A. 2824109, 1958.
15. * * * Brevet S.U.A. 2213517, 1940.
16. * * * Brevet Franţa 809785, 1937.
17. * * * Brevet german 737942, 1943, brevet S.U.A. 2133340, 1938, brevet Anglia 481134, 1938.
18. LANGFELD, H. W., PALEA, R., GAGEONEA, D. Brevet R.S.R., 80140, 1982.
19. * * * Brevet Franţa 1146075, 1957; Brevet S.U.A. 283728, 1958
20. * * * Brevet S.U.A. 2286679, 1942.
21. * * * Brevet S.U.A. 2280072, 1942.
22. * * * Brevet japonez 4869—57.
23. LANGFELD, H. W., Teză de doctorat, Inst. politehnic-Timişoara, 1976.
24. * * * Brevet S.U.A. 2349089, 1944.
25. * * * Brevet Anglia 529847, 1940.
26. * * * Brevet japonez 5183—55.
27. * * * Brevet Anglia 471435, 1937; brevet Franţa 817167, 1937.
28. LANGFELD, H. W., Rev. Chim. **30**, 1979, p. 740.
29. * * * Brevet S.U.A. 2846441, 1958, brevet Anglia 761718, 1956.
30. SHIGEMITSU, M., J. Chem. Soc. Japan **32**, 1959, p. 693.
31. HOUBEN-WEYL „Methoden der organischen Chemie", X/1 G. Thieme, Stuttgart 1955, p. 622.
32. BODEM, H., BUSCH, H. J., STIPP E. J., Melliand Textilber. **50**, 1969, p. 951.
33. LANGFELD, H. W., Comunicare la Simpozionul Centrului de cercetări pentru coloranţi — ICECHIM, Bucureşti, dec. 1979.
34. * * * Brevet Anglia 529847, 1940.
35. * * * Brevet S.U.A. 2351118, 1944, 2280072, 2349089, 2349090, 2349091 1942.
36. * * * Brevet S.U.A. 2133340, 1938; brevet Anglia 481134, 1938; brevet german 737942, 1943.
37. * * * Brevet japonez 4869—57, 5183—55.
38. * * * Brevet S.U.A. 2414374, 1947, 2479491, 1949; brevet Anglia 569200, 1945.
39. * * * Brevet S.U.A. 2349089, 1944.
40. * * * Brevet S.U.A. 2349090, 1944.
41. * * * Brevet S.U.A. 2280072, 1942.
42. * * * Brevet S.U.A. 2395117, 1946; brevet Anglia 541146, 1942; 529847, 1941.
43. * * * Brevet japonez 4869—57
44. * * * Brevet japonez 5182—55, 5183—55.
45. * * * Brevet japonez 5184—55, 5185—55.
46. * * * Brevet japonez 6645—55, 7393—55.
47. * * * Brevet S.U.A. 2342662, 1944; brevet Anglia 541146, 1942.
48. * * * Brevet S.U.A. 2277588, 2277628, 1942.
49. HAWORTH, J.W., HEILBRON, I.M., HEY, D.H., WILKINSON, R., BRADBROOK, C. F. J. Chem. Soc. **1945**, p. 409.
50. * * * Brevet S.U.A. 2351119, 1944.
51. * * * Brevet S.U.A. 2363537, 2363905, 2363906, 1944.
52. * * * Brevet S.U.A. 2351118, 1944.
53. FLORU, L., LANGFELD, H. W., TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, C. „Coloranţi azoici", Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, p. 381.
54. * * * Brevet Anglia 830920, 844419.
55. GUND, F., J. Soc. Dyers Colourists **76**, 151 1960.
56. ILOFFE, I. SHAVIN, L. M. J. obşcei. Him. **17**, 1947, p. 522; Chem. Abstr. **42**, 903. 1948.
57. STĂNESCU, L., LANGFELD, H. W., SĂNDULESCU, V., NICULESCU, T., GROSS, K., Brevet R.S.R. 57389, 1972.
58. * * * Brevet R.F.G. 947409, 1956, 952657, 1956; 1049993, 1954.
59. * * * Brevet R.F.G. 1059133, 1959; brevet Franţa 1195346, 1960.
60. * * * Brevet Franţa 995964, 1951.
61. * * * Brevet Anglia 784843, 1957, brevet R.F.G. 1061010, 1960.

Intrat în redacţie: 5. II. 1982

brevete

PROCEDEU DE PASIVARE ŞI REACTIVARE A CATALIZATORILOR PIROFORICI DESTINAŢI PROCESELOR DE HIDROGENARE

Brevet R.S.R. nr. 68600

Invenţia se referă la un procedeu şi instalaţie de pasivare şi reactivare a catalizatorilor piroforici, de tip metal/suport, destinaţi în special proceselor de hidrogenare a aldehidelor şi cetonelor la alcooli, a hidrocarburilor aromatice la cicloparafine, a hidrocarburilor nesaturate la parafine, precum şi altor procese de hidrogenare ca de exemplu metanarea oxidului de carbon etc.

Prin procedeul conform invenţiei, în scopul conservării caracteristicilor de textură şi activitate se utilizează în faza de pasivare, un amestec de azot şi oxigen, în care concentraţia oxigenului în timpul pasivării creşte progresiv în limitele 2—21% volum, îndepărtîndu-se hidrogenul chemosorbit printr-o reacţie de oxidare lentă, urmată de adsorbţia fizică a oxigenului la temperaturi scăzute de — 100°C pînă la + 40°C, la viteze volumare ale amestecului de gaz inert — oxigen de 300 — 100 N1/1 catalizator/h. Întreaga operaţie se efectuează în 0,1 — 10 g, în funcţie de cantitatea de metal depus pe suport şi de condiţiile tehnologice de operare a reactorului de pasivare. Operaţia de reactivare a catalizatorului, după introducerea acestuia în reactorul de hidrogenare se face cu un amestec de azot-hidrogen, a cărui concentraţie în hidrogen creşte progresiv în limitele 50—100% volume, timp de 5—75 h, la temperaturi cuprinse între 50—150°C, la presiuni cuprinse între 1 şi 40 at.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— este un procedeu de pasivare generalizabil, utilizabil la toate tipurile de catalizatori piroforici:

— se obţin catalizatori stabilizaţi cu performanţe superioare;

— procedeul se poate aplica atît în cazul catalizatorilor mono-cît şi polimetalici, ce nu pot fi pasivaţi prin adsorbţie de olefine, caz particular etilena;

— procedeul nu afectează caracteristicile fizico-mecanice ale catalizatorilor;

— catalizatorii pot fi manipulaţi în aer în cursul operaţiilor de descărcare încărcare.

Dosar nr. 86016 Int. Cl²: BO1J25/04
Data înregistrării: 06.05.1976 Titular: Rafinăria Vega
Data publicării: 27.07.1981 Ploieşti

CAMELIA BELDIE
NICOLAE AELENEI
ANA ONU
GHEORGHE NEMȚOI

Caracterizarea termochimică a reacțiilor implicate în sinteza alildimetilaminei

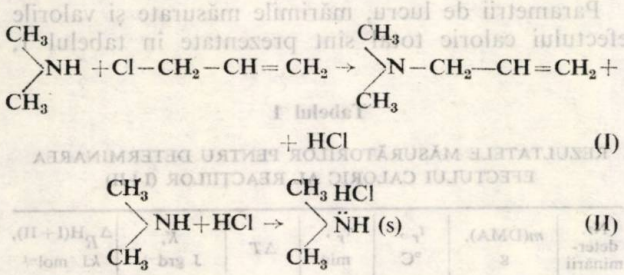
C.Z. 547.233

S-a construit un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, cu ajutorul căruia s-au determinat efectele calorice pentru reacția dintre clorura de alil și dimetilamină, la temperaturi apropiate de 0°C. În acest proces concură două reacții paralele; una conducînd la formarea alildimetilaminei (I), iar cealaltă la formarea clorhidratului dimetilaminei (II). S-au determinat experimental efectul caloric global și efectul caloric al reacției (II), și din acestea s-a calculat efectul caloric al reacției (I). Valorile obținute sînt: $\Delta_R H(I) = +36{,}65$ kJ mol^{-1} și $\Delta_R H(II) = -76{,}13$ kJ mol^{-1}.

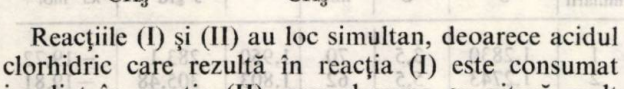
An adiabatic calorimeter with isotherm jacket was built and used for the determination of the heat effects of the reaction between allyl chloride and dimethyl-amine at temperatures near 0°C. Two reactions are involved in this process: the first one results in formation of dimethyl-allyl-amine and the second one in formation of dimethyl-amine hydrochloride. In order to separately estimate the heat effects of the two reactions, the total heat effect and the heat effect of the dimethyl-amine hydrochloride formation were determined. The latter was determined both experimentally and by calculation. For the heat effect of the dimethy-allyl-amine formation a value of +36.65 kJ mol^{-1} was found, whereas for the heat effect of the dimethyl-amine hydrochloride formation, a value of —76.13 kJ mol^{-1} was found.

Построен адиабатический калориметр с изотермической рубашкой, с помощью которого определились калорические эффекты для реакции между хлористым аллилом и диметиламином, при температурах приближающихся к 0°C.В этом процессе проходят две параллельные реакции: одна ведёт к образованию аллилдиметиламина (I), а другая к образованию диметиламинхлоргидрата (II). Экспериментально были определены общий калорический эффект реакции (II) и на осно ве этих изчислилися калорический эффект реакции (I). Полученные значения яблаются: $\Delta_R H(I) = +36{,}65$ кдж моль$^{-1}$ и $\Delta_R H(II) = 76{,}13$ кдж моль$^{-1}$.

În sinteza clorurii de N, N-dimetil-N, N-dialilamoniu, monomer utilizat pentru obținerea unor floculanți cu aplicații în tehnică, o primă etapă o constituie prepararea alildimetilaminei. Plecînd de la clorură de alil și dimetilamină, reacțiile implicate în această sinteză sînt următoarele:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>NH + Cl-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>N-CH_2-CH=CH_2 + HCl \qquad (I)$$



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>NH + HCl \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{HCl}{\ddot{N}H}\ (s) \qquad (II)$$

Reacțiile (I) și (II) au loc simultan, deoarece acidul clorhidric care rezultă în reacția (I) este consumat imediat în reacția (II), care decurge cu viteză mult mai mare decît reacția (I). În mecanismul considerat, s-a presupus că acidul clorhidric protonează exclusiv dimetilamina. Aceasta pare rezonabil, avîndu-se în vedere valorile mult diferite ale exponentului de disociere aparent pentru alildimetilamoniu ($pK_a' = 8{,}72$ [1]) și dimetilamoniu ($pK_a' = 10{,}86$ [2]). Conform mecanismului propus, în cazul unui exces de clorură de alil, jumătate din cantitatea de dimetilamină se transformă în alildimetilamină și jumătate în clorhidrat de dimetilamină. Aceasta s-a verificat experimental, prin cîntărirea clorhidratului de dimetilamină rezultat din reacție în fază solidă.

Deoarece punctele de fierbere ale reactanților sînt mici (+7,4°C pentru dimetilamină și 45,1°C pentru clorura de alil), în practică sinteza se realizează la temperaturi cuprinse între 0 și 6°C și chiar mai coborîte. Experimental, reacția (I) nu se poate separa de reacția (II), astfel încît determinarea efectului caloric al acestei reacții s-a făcut indirect, măsurîndu-se valoarea efectului caloric total al reacțiilor (I) + (II) și separat efectul caloric al reacției (II).

Prof. dr. CAMELIA BELDIE, chim. NICOLAE AELENEI, dr. chim. ANA ONU, chim. GHEORGHE NEMȚOI, Institutul politehnic – Iași. Facultatea de tehnologie chimică

1. Partea experimentală

Măsurătorile calorimetrice s-au efectuat cu ajutorul unui calorimetru adiabatic cu manta izotermă construit de autori. Schema de principiu a calorimetrului este prezentată în figura 1.

În scopul micşorării schimbului de căldură cu mediul exterior şi al asigurării desfăşurării reacţiei la temperatura dorită, vasul Dewar în care se realizează reacţia a fost introdus într-o manta din aluminiu, care face corp comun cu un capac tot din aluminiu. Acest capac este izolat de mediul exterior şi de interiorul vasului de reacţie cu plăci groase din teflon. Întregul sistem este introdus într-un vas termostatat. În cazul măsurătorilor efectuate de autori, pentru termostatare şi circulaţia lichidului în vasul termostatat s-a utilizat un ultracriostat MK-70 (Medingen, R.D.G.) care asigură o termostatare în limitele a $\pm 0{,}2$°C. Menţinîndu-se temperatura în vasul termostatat la valori apropiate de aceea din vasul de reacţie, se elimină aproape complet schimbul de căldură dintre amestecul de reacţie şi mediul exterior, reducîndu-se astfel erorile experimentale, în special în cazul în care timpul de reacţie este mare.

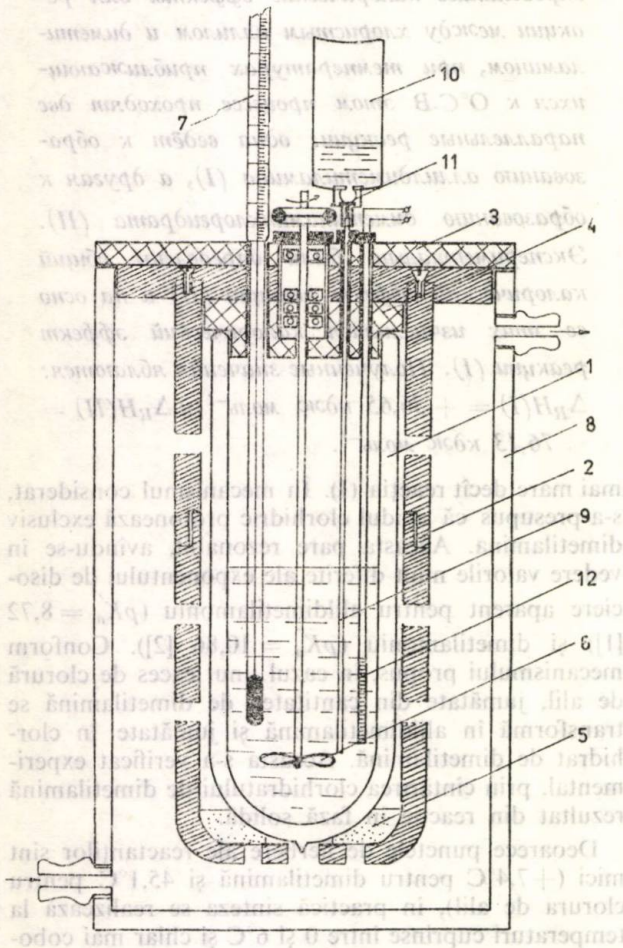


Fig. 1. Schema de principiu a calorimetrului:
1 — vas Dewar; *2* — manta din aluminiu *3* — capac izolant; *4* — capacul vasului calorimetric (teflon); *5* — garnitură din poliuretan; *6* — agitator; *7* — termometru Beckmann; *8* — vas termostatat; *9* — tub din teflon; *10* — microbutelie; *11* — supapă; *12* — rezistenţă electrică pentru etalonare.

Constanta calorimetrului, cu 150 ml amestec de reacţie, s-a determinat prin etalonare electrică. În acest scop, calorimetrul este prevăzut cu o rezistenţă electrică din sîrmă de kantal ($\varnothing = 0{,}10$ mm) protejată de o teacă din sticlă. Alimentată la o tensiune stabilizată de 12 V c.c., rezistenţa debitează o putere de 35 W. Puterea s-a măsurat cu un wattmetru de tip EL-21., clasa de precizie 0,2, iar timpul de încălzire — cu un secundometru electronic avînd precizia 1/100 s. Variaţia de temperatură în calorimetru, urmărită la un termometru Beckmann de înaltă precizie ($2 \cdot 10^{-3}$ grd/div), a fost evaluată atît prin interpolare grafică, cît şi printr-o metodă analitică [3]. Reproductibilitatea măsurătorilor a fost în limitele de $\pm 0{,}2\%$. Utilizarea unui termistor pentru determinarea variaţiilor de temperatură din calorimetru nu a condus la mărirea preciziei metodei.

Pentru determinarea efectului caloric global, în vasul calorimetric s-au introdus 150 cm³ clorură de alil, răcită în prealabil la 0°C. După ce în calorimetru s-a ajuns la un regim staţionar de variaţie a temperaturii, înregistrată din minut în minut la termometrul Beckmann, s-a introdus dimetilamina (DMA), termostatată la temperatura din vasul calorimetric. În acest scop, pentru stocarea şi termostatarea DMA s-a folosit o microbutelie metalică (100 cm³) prevăzută cu supapă de închidere cu arc. Introducerea DMA în vasul de reacţie s-a făcut printr-un ştuţ montat în capacul calorimetrului şi continuat cu un tub de teflon pînă la fundul vasului Dewar. Cantitatea de DMA introdusă s-a determinat prin cîntărirea buteliei de stocare înainte şi după injectare. Variaţia temperaturii în urma reacţiei s-a determinat, de asemenea, prin interpolare grafică. Deoarece timpul de reacţie este relativ mare (60—80 min), pentru a evita erorile cauzate de schimbul de căldură cu mediul exterior temperatura criostatului s-a potrivit astfel încît între manta şi interiorul vasului calorimetric să nu fie o diferenţă mai mare de 1°C. Prin această reglare a temperaturii exterioare se asigură obţinerea unui palier orizontal al curbei temperatură—timp în perioadele iniţială şi finală ale reacţiei. Constanta sistemului calorimetric, conţinînd amestecul de reacţie, s-a determinat prin etalonare electrică, folosind metoda descrisă.

2. Rezultate şi discuţii

Parametrii de lucru, mărimile măsurate şi valorile efectului caloric total sînt prezentate în tabelul 1,

Tabelul 1

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PENTRU DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL REACŢIILOR (I+II)

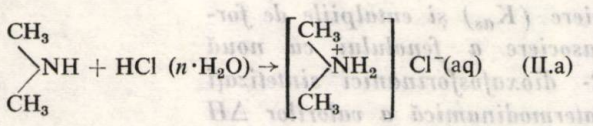
Nr. determinării	m(DMA), g	t_r, °C	τ_r, min	ΔT	K, J grd^{-1}	$\Delta_R H$(I+II), kJ mol^{-1}
1	1,2830	3,5	70	1,950	283,1	—19,72
2	1,2743	5,5	62	1,803	305,48	—19,81
3	1,9283	4,3	64	2,860	293,6	—19,59
4	0,9221	5,1	79	1,415	287,26	—19,84
5	1,5940	2,5	62	2,366	295,39	—19.73

unde t_r reprezintă temperatura de reacție; τ_r — timpul de reacție, ΔT — variația temperaturii în urma reacției și K — constanta calorimetrului cu amestecul de reacție.

Valoarea medie a efectului caloric global, raportată la 1 mol dimetilamină, este:

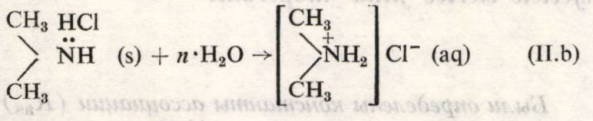
$$\Delta_R H(\mathrm{I} + \mathrm{II}) = -19{,}74 \pm 0{,}09 \ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}.$$

Efectul caloric al reacției (II) s-a determinat atît experimental, cît și prin calcul. Determinarea experimentală s-a realizat în două etape, utilizînd același calorimetru. În prima etapă s-a măsurat efectul caloric al reacției:



(II.a)

iar în a doua etapă, efectul caloric al procesului de dizolvare:



(II.b)

Pentru realizarea reacției (II, a) s-au introdus în calorimetru 150 ml soluție HCl 1 N, iar dimetilamina a fost adăugată din butelia de stocare, cantitatea reacționată fiind determinată prin cîntărire. Rezultatele măsurătorilor experimentale sînt sintetizate în tabelul 2. Valoarea efectului caloric al acestei reacții este:

$$\Delta_R H(\mathrm{II,\ a}) = -73{,}69 \pm 0{,}70 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PENTRU DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL REACȚIEI (II,a)

Nr. determinării	m(DMA), g	K, J grd^{-1}	ΔT, grd	$\Delta_R H$ (II,a), kJ mol^{-1}
1	0,8764	672,8	2,132	−73,65
2	1,0355	677,8	2,467	−72,66
3	0,5102	678,8	1,232	−73,76
4	0,5284	678,9	1,295	−74,85
5	0,8177	679,4	1,967	−73,54

Efectul caloric al reacției (II,b) s-a determinat măsurînd variația de temperatură la dizolvarea unor cantități cîntărite de clorhidrat de dimetilamină în 150 ml apă. În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele acestor măsurători.

Media valorilor efectului caloric de dizolvare/hidratare (ultima coloană din tabelul 3) este:

$$\Delta_R H(\mathrm{II,\ b}) = +2{,}44 \pm 0{,}20 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Pe baza legii lui Hess, din efectul caloric al reacțiilor (II, a) și (II, b) se obține efectul caloric al reacției (II):

$$\Delta_R H(\mathrm{II}) = \Delta_R H(\mathrm{II.a}) - \Delta_R H(\mathrm{II.b}) = -76{,}13 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}$$

În scopul calculării efectului caloric al reacției (II) s-au folosit entalpiile de formare standard ale HCl

Tabelul 3

DETERMINAREA EFECTULUI CALORIC AL PROCESULUI (II,b)

Nr. determinării	m(DMA.HCl), g	K, J grd^{-1}	ΔT, grd	$\Delta_R H$(II,b), kJ mol^{-1}
1	1,0638	682,1	−0,048	2,50
2	1,2400	685,1	−0,048	2,18
3	1,1662	680,7	−0,045	2,13
4	0,8235	682,7	−0,036	2,42
5	1,5468	678,7	−0,072	2,59
6	1,3921	681,3	−0,068	2,73
7	1,3668	684,1	−0,065	2,66
8	1,4477	687,7	−0,057	2,22
9	1,1558	684,0	−0,052	2,49

și DMA, existente în literatură [4, 5], iar entalpia de formare a clorhidratului de dimetilamină s-a calculat din căldura de combustie determinată experimental. La arderea clorhidratului de dimetilamină solid în calorimetrul Berthelot s-a obținut pentru căldura de combustie valoarea medie:

$$\Delta_c H^\circ = -1608{,}43 \pm 0{,}72 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Din aceasta, s-a obținut pentru entalpia de formare a clorhidratului de dimetilamină solid:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{C_2H_7NHCl,\ s}) = -272{,}50 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Pentru reacția (II) efectul caloric calculat din entalpiile de formare s-a găsit:

$$\Delta_R H(\mathrm{II}) = -78{,}37 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Diferența dintre această valoare și cea obținută prin măsurători calorimetrice directe (−76,13 kJ mol^{-1}) este nesemnificativă și poate fi atribuită faptului că valoarea calculată corespunde temperaturii de 25°C, în timp ce valoarea experimentală este determinată în intervalul 0—5°C.

Avîndu-se în vedere faptul că dimetilamina se consumă în cantități molare egale în reacțiile (I) și (II) luîndu-se în considerare valoarea experimentală pentru efectul caloric al reacției (II), pentru efectul caloric al reacției (I) se obține:

$$\Delta_R H(\mathrm{I}) = 2\left[\Delta_R H(\mathrm{I+II}) - \frac{1}{2}\Delta_R H(\mathrm{II})\right] = +36{,}65 \ \mathrm{kJ \ mol^{-1}}.$$

Valorile efectelor calorice ale reacțiilor (I) și (II) fiind obținute la temperaturile relativ coborîte utilizate în sinteză, ele pot servi pentru proiectarea instalațiilor industriale de obținere a alildimetilaminei.

Bibliografie

1. CAMPBELL, J. A., J. Org. Chem., 17, 1952, p. 1141.
2. GAMLEN, C., J. Chem. Soc., 1956, p. 2371.
3. EITEL W, „Termohimia silicatov", Promstroizdat, Moskwa, 1957.
4. * * * Landolt Börnstein Zahlenwerte und Functionen, II, partea IV, Springer Verlag, Berlin, 1961
5. NENIȚESCU, C. D., IOAN, V., „Manualul inginerului chimist", II, Ed. tehnică, București, 1952

Intrarea în redacție: 28. I. 1982

ION NEDA
ION MOȚOC
RADU VÂLCEANU
NICOLETA VÂLCEANU

Studiul asocierii prin legături de hidrogen a fenolului cu compuși 2-oxo-1,3,2-dioxafosforinanici

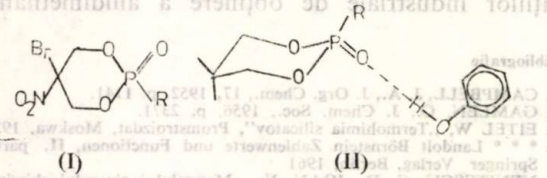
C.Z. 547.562.34

S-au determinat constantele de asociere (K_{as}) și entalpiile de formare (ΔH) ale echilibrului de asociere a fenolului cu nouă derivați 5-brom, 5-nitro-2-oxo-1,3,2- dioxafosforinanici sintetizați în laboratorul nostru. Analiza extratermodinamică a valorilor ΔH proprii, coroborate cu valorile raportate de către Gramstad și Tjessem evidențiază că abilitatea de a forma legături de hidrogen este controlată de efectele inductive și conjugative de substituent, orbitalele 3d ale fosforului avînd un rol important, efectele sterice fiind inoperante în acest caz.

The association constants (K_{ass}) and the formation enthalpy (ΔH) of the equilibrium of association of phenol with nine 5-brom-5-nitro-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanes synthetized in laboratory have been determined. Extrathermodynamic analysis of ΔH values corroborated with ΔHs reported by Gramstad and Tjessem stressed the fact that hydrogen bounding ability is controlled by inductive and conjugative effects, phosphorus 3d orbitals playing an important role, and that the steric effects are ineffective in this case.

Были определены константы ассоциации (K_{as}) и энтальпии образования (ΔH) равновесия ассоциации фенола с девятью 5-бром, 5-нитро-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанными производными, синтезированными в нашей лаборатории. Экстратермодинамический анализ собственных значений ΔH, коррелированных с сообщенными Грамстэдом и Тьессемом величинами указывает на то, что способность образовать водородные связи контролируется индукционными и коньюгирующими эффектиами заместителя. При этом орбитали 3d фосфора имеют важную роль, а стерические эффекты бездейственны.

Lucrarea continuă [1, 2] investigarea comportării chimice a 5-brom, 5-nitro-2-oxo-1, 3, 2-dioxafosforanilor (I), studiindu-se asocierea prin legături de hidrogen cu fenolul. Coroborînd rezultatele proprii cu datele raportate [3, 4] de către Gramstad și colaboratorii, se demonstrează prin metode extratermodinamice că (1) abilitatea de asociere este controlată prin efecte inductive și conjugative de substituenți; (2) dată fiind structura (II) a complexului [3], efectele sterice sînt inoperante; (3) interacțiunea conjugativă implică orbitalele 3 d ale atomului de fosfor.



(I) (II)

Ing. ION NEDA, ing. ION MOȚOC, dr. ing. RADU VÂLCEANU și ing. NICOLETA VÂLCEANU, ICECHIM. Centrul de chimie — Timișoara

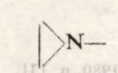
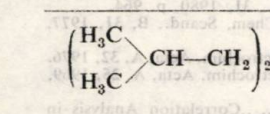
1. Partea experimentală

Materiale folosite. Fenolul a fost purificat prin două recristalizări din eter de petrol și uscare în exicator cu pentoxid de fosfor. Benzenul și dioxanul (Merck Uvasol) s-au utilizat fără vreo purificare prealabilă. Purificarea dioxafosforinanilor, sintetizați în laborator, a fost descrisă în [1].

Determinări în infraroșu. Toate măsurătorile au fost efectuate cu un aparat Perkin-Elmer 457. Pentru determinarea constantelor de asociere s-au utilizat benzile de valență ale grupei fosforil. S-a lucrat la concentrații de 0,002—0,01 M, pentru compușii dioxafosforinanici, și de 0,0035 M, pentru fenol. Spectrele s-au înregistrat la temperaturile de 25, 35 și 50°C, imediat după prepararea soluțiilor. Deplasarea frecvenței de vibrație a fosforilului ($\Delta\nu_{p=o}$) a fost estimată cu o eroare de aproximativ $\pm$ (3—5)%. Valorile K_{as} au fost determinate cu o eroare de aproximativ 10%, iar valorile ΔH, cu eroarea aproximativă de $\pm$ 2 kJ.

Tabelul 1

DATE SPECTRALE ŞI TERMODINAMICE PRIVIND COMPLECŞII FENOL/DIOXAFOSFORINANICI

R	Solvent	$\Delta\nu_p=0$, cm^{-1}	K_{as} M^{-1}	$-\Delta H$, $kJ\ mol^{-1}$	$-\Delta S$, $JK^{-1}mol^{-1}$	t, °C
Cl	benzen	90	32,14 23,84 15,10	24,62	53,83	25 35 50
C_6H_5O	benzen	120	80,16 58,15 34,33	26,38	52,22	25 35 50
p-$O_2NC_6H_4O$	benzen	89	31,23 24,17 14,09	22,86	48,19	25 35 50
p-$H_3CC_6H_4O$	benzen	137	124,78 86,83 52,20	29,90	60,37	25 35 50
CH_3O	benzen	135	130,70 93,45 52,81	28,14	54,06	25 35 50
CH_3	dioxan	167	293,50 204,14 116,25	33,42	65,06	25 35 50
$(ClCH_2CH_2)_2N$	dioxan	107	52,47 37,40 22,70	25,90	54,06	25 35 50
	dioxan	152	141,43 98,35 72,44	30,66	61,84	25 35 50
	dioxan	177	340,00 225,54 133,04	35,18	69,69	25 35 50

2. Rezultate obţinute

Utilizînd metodele descrise în literatură [4, 5], din raportul ariilor picului P=0 asociat şi, respectiv, liber, măsurate la 25, 35 şi 50°C, s-au determinat constantele de asociere (K_{as}) şi consecutiv, entalpiile (ΔH) şi entropiile (ΔS) de asociere. Valorile obţinute sînt sistematizate în tabelul 1.

3. Concluzii

În scopul separării cantitative a efectelor de substituenţi ce controlează abilitatea asocierii prin legături de hidrogen a compuşilor (I) cu fenolul, s-au utilizat metodele extratermodinamice [6]. Parametrizarea adoptată este redată în tabelul 2.

σ_p este constanta Hammett [7] şi exprimă global efectele inductive şi conjugative ale substituentului în poziţia para a acidului benzoic. $\sigma^{\varnothing}$ este constanta Kabachnik [8] pentru substituenţii grefaţi direct de fosfor. Determinate din constantele de disociere ale compuşilor X, X_2 P(O) OH, constantele $\sigma^{\varnothing}$, spre deosebire de σ_p, iau în considerare prezenţa orbitalelor 3 d. ν este constanta sterică Charton [9] definită utilizînd razele van der Waals (r) ale substituentului X şi hidrogenului: $\nu_x = r_x - r_H = r_x - 1{,}20$. I este o variabilă-indicator cu valoarea I = 0 pentru 5, 5-dimetil-2-oxo-1, 3, 2-dioxafosforani [3] şi I = 1 pentru 5-brom, 5-nitro-2-oxo-1, 3, 2-dioxafosforani. Utilizarea variabilei I este justificată, deoarece poziţia 5 fiind distanţată de centrul de reacţie (efectele de proximitate sînt inoperante) efectele electronice induse de substituenţii 5, 5'-dimetil şi respectiv, 5-Br, 5-NO_2 sînt

Tabelul 2

ENTALPIA DE ASOCIERE: PARAMETRIZARE

Nr. crt.	R	σ_p	$\sigma^{\varnothing}$	ν	I
1	Cl	0,23	0,93	0,55	0
2	CCl_3	0,33	0,30	1,38	0
3	SCH_3	0,00	0,15	0,64	0
4	H	0,00	0,00	0,00	0
5	OCH_3	−0,27	−0,12	0,36	0
6	$C(C_6H_5)_3$	0,08	−1,02	2,92	0
7	C_6H_5	−0,01	−0,48	1,66	0
8	CH_3	−0,17	−0,96	0,52	0
9	$CH_2C_6H_5$	−0,09	−0,69	0,70	0
10	$N(CH_3)_2$	−0,83	−1,22	0,43	0
11	$C(CH_3)_3$	−0,20	−1,55	1,24	0
12	Cl	0,23	0,93	0,55	1
13	OCH_3	−0,27	−0,12	0,36	1
14	CH_3	−0,17	−0,96	0,52	1

constante în această serie de reacţii. Valorile constantelor σ_p, $\sigma^\varnothing$ şi ν sînt conform [10].

Utilizînd programul publicat în [11], s-au obţinut următoarele rezultate*:

$$-\Delta H = 28{,}766(\pm 0{,}729) - 5{,}783(\pm 2{,}190)\sigma_p - \underset{(t = -2{,}641)}{\underset{(t = 39{,}435)}{}} - 0{,}444(\pm 1{,}778)I \quad (1)$$
$$(t = -0{,}250)$$
$$(r = 0{,}623,\quad s = 2{,}511,\quad F = 2{,}111)$$

Includerea termenului în ν în ecuaţia (1) se dovedeşte nejustificată: $r = 0{,}694$; $s = 2{,}311$; $F = 2{,}087$)

$$-\Delta H = 27.169(\pm 0{,}229) - 4.130(\pm 0{,}308)\,\sigma^\varnothing + \underset{(t = -13{,}406)}{(t = 118{,}919)} + 1{,}352\,(\pm 0{,}557)\,I \quad (2)$$
$$(t = 2{,}428)$$
$$(r = 0{,}969,\quad s = 0{,}786,\quad F = 52{,}168)$$

Includerea termenului în ν în ecuaţia (2) este statistic nejustificată: $r = 0{,}970$; $x = 0{,}783$; $F = F = 35{,}491$.

Tabelul 3 sistematizează valorile observate ale entalpiei de asociere, împreună cu valorile corespunzătoare calculate utilizînd ecuaţiile (1) şi (2).

Examinarea ecuaţiilor (1) şi (2) justifică următoarele concluzii:

1) abilitatea asocierii prin legături de hidrogen cu fenolul a derivaţilor fosforinanici studiaţi este controlată prin efecte inductive şi conjugative de substituent. Faptul că ecuaţia (1) este nesemnificativă statistic, în timp ce ecuaţia (2) este semnificativă la un nivel de 99% (conform valorii F) indică importanţa efectului conjugativ $p(\pi)-d$, cuantificat prin constantele $\sigma^\varnothing$ (constantele σ_p nu descriu această interacţiune, deoarece ea este absentă în seria de reacţii prin care se definesc constantele σ, ionizarea acizilor benzoici);

* r, s, F, t au conotaţia statistică uzuală: coeficient de corelare, abatere-standard, statistica Fisher şi, respectiv, statistica Student.

Tabelul 3

ENTALPIA DE ASOCIERE: REZULTATE

Nr. crt.	$-\Delta H$ observaţie	$-\Delta H$ calculată ec. (2)	$-\Delta H$ calculată ec. (1)
1	23,4	23,33	27,44
2	24,7	25,93	26,86
3	26,8	26,55	25,06
4	26,8	27,17	28,76
5	28,5	27,66	30,33
6	31,4	31,38	28,30
7	30,1	29,15	28,82
8	31,4	31,13	29,75
9	31,0	30,02	29,29
10	31,8	32,21	33,56
11	32,2	33,57	29,92
12	24,6	24,68	26,99
13	28,1	29,02	29,88
14	33,4	32,48	29,31

2) deoarece completarea ecuaţiei (2) cu constanta sterică ν nu ameliorează semnificativ concordanţa cu datele experimentale, se conchide că efectele sterice sînt inoperante în acest caz, în concordanţă cu structura (II) propusă [3] pentru complexul fenol/dioxafosforinani (distanţa de separare între substituentul R şi fenil interzice manifestarea efectelor sterice).

Bibliografie

1. VÂLCEANU, R. şi NEDA, I., Phosphorus and Sulfur, **8**, 1980, p. 131.
2. VÂLCEANU, R. şi NEDA, I., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 964.
3. GRAMSTAD, T. şi TJESSEM, K., Acta Chem. Scand., B, **31**, 1977, p. 345.
4. GRAMSTAD, T. şi SIMONSEN, O. R., Spectrochim. Acta, A, **32**, 1976.
5. GRAMSTAD, T. şi SANDSTRÖM, F., Spectrochim. Acta, A, **25**, 1969, p. 31.
6. CHAPMAN, N. B. şi SHORTER, J., eds., „Correlation Analysis in Chemistry", Plenum, New York, 1978.
7. HAMMETT, L. P., „Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill New York, 1970.
8. MASTRYUKOVA, T. A. şi KABACHNIK, M. I., J. Org. Chem., **36**, 1971, p. 1201.
9. CHARTON, M., J. Am. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 615; ibid., **97**, 1975, p. 1552; ibid., **97**, 1975, p. 3691.
10. HANSCH, C., şi LEO, A., „Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York, 1979.
11. MOŢOC, I., „Structura moleculelor şi activitatea biologică", Facla, Timişoara, 1980.

Intrat în redacţie: 10. XII. 1981.

brevete

LIANT PENTRU IMPERMEABILIZAREA ŢESĂTURILOR DE TIP POLIAMIDIC

Brevet R.S.R. nr. 74726

Prezenta invenţie se referă la un liant pentru impermeabilizarea ţesăturilor din fibre poliamidice.

Liantul organic conform invenţiei este format din două tipuri de copolimeri sub formă de soluţie, şi anume: copolimerul I, 60—40% acetat de vinil, 40—60% acrilat de butil, sub formă de soluţie de acetat de etil cu un conţinut în substanţă solidă de circa 40% şi viscozitate cuprinsă între 20 000—30 000 cP şi copolimer II, 50—42% acetat de vinil, 35—28% acrilat de butil şi 15—30% nitroceluloză sub formă de soluţie în solvent acetat de etil—acetonă, cu un conţinut în substanţă solidă de circa 30% şi viscozitate cuprinsă între 7000 şi 1500 cP, raportul între cei doi copolimeri fiind de 40—60; 60—40.

Invenţia prezintă avantajul că asigură o impermeabilizare crescută a ţesăturilor de tip poliamidic, precum şi rezistenţă mărită la spălări chimice.

Dosar nr. 95494 Int. Cl²: C 08 L 33/08
Data înregistrării: 26.10.1978 Titular: Întreprinderea chimică Rîşnov, judeţul Braşov
Data publicării: 16.12.1980

OVIDIU LUPŞE
FLORIN ATANASIU
SIMION DRONCA

Obţinerea de $Ba^{13}CO_3$ din metan marcat cu ^{13}C

C.Z. 547.431'264

S-a pus la punct o metodă de conversie a metanului marcat cu ^{13}C la carbonat de bariu marcat cu ^{13}C. Metoda se bazează pe arderea catalitică a metanului şi absorbţia bioxidului de carbon rezultat în hidroxid de potasiu, după care, prin adăugare de clorură de bariu în exces, precipită carbonatul de bariu. S-a pus în evidenţă influenţa excesului de oxigen asupra randamentului de conversie, pentru diferite concentraţii de impurităţi în amestecul iniţial. De asemenea, s-a determinat influenţa concentraţiei de impurităţi asupra randamentului de conversie maxim ce poate fi atins. Metoda de conversie prezentată asigură un randament de conversie foarte bun, 92—98%, şi permite obţinerea unui carbonat de bariu de mare puritate, fără degradări izotopice.

A method for methane marked with ^{13}C conversion to barium carbonate marked with ^{13}C was elaborated based on the methane catalytic burning and on the absorbtion of the carbon dioxide obtained in potassium hydroxide, the barium carbonate being then precipitated by adding barium chloride in excess. The influence of oxygen excess on the conversion yield was then rendered evident for different impurities concentrations in the initial mixture. The influence of the impurities concentration on the maximum obtainable conversion yield was determined, too. The conversion method presented provides a very good conversion yield, 92—98%, and allows the obtention of a highly pure barium carbonate having no isotope degradations.

Разработан метод превращения меченного ^{13}C метана в меченный ^{13}C карбонат бария. Метод основан на каталитическом сжигании метана и абсорбции образующейся углекислоты в гидроокись калия, с послуедующим добавлением хлористого бария в избытке для осаждения карбоната бария. Выявлено влияние избытка кислорода на конверсию, при различном содержании примесей в исходной смеси. Было также установлено влияние концентрации примесей на максимально возможную конверсию. Описанный метод превращения обеспечивает очень хороший выход (92—98%) и позволяет получить карбонат бария высокой чистоты, без изотопных разложений.

În ultima vreme, izotopii stabili în general şi ^{13}C în special au căpătat o utilizare din ce în ce mai mare în domenii dintre cel mai diverse (biologie, medicină, chimie etc.)

Din instalaţiile de separare a ^{13}C prin termodifuziune rezultă metan cu diferite grade de îmbogăţire izotopică; dar atît stocarea metanului, cît şi utilizarea acestuia (ca materie primă) pentru sinteza diverselor substanţe marcate cu ^{13}C sînt dificile, ceea ce impune transformarea metanului într-o substanţă solidă, uşor de păstrat şi care să permită în continuare conversii cît mai simple. O astfel de substanţă, convenabilă din toate punctele de vedere, este $BaCO_3$. Acesta este cel mai stabil carbonat dintre carbonaţii elementelor alcalino-pămîntoase; se descompune abia la 1 360°C.

Ing. OVIDIU LUPŞE, ing. FLORIN ATANASIU şi chim. SIMION DRONCA Institutul de tehnologie izotopică şi moleculară — Cluj-Napoca.

Avînd în vedere faptul că este vorba despre substanţe cu un cost de fabricaţie foarte ridicat, este necesar ca reacţiile de conversie să fie cantitative, sau în orice caz cu pierderi cît se poate de mici.

Conversia metanului la carbonat de bariu presupune două faze, şi anume:

1) arderea metanului cu obţinere de bioxid de carbon;

2) conversia bioxidului de carbon la carbonat de bariu.

1. Arderea metanului se poate face fie în flacără, fie catalitic. În primul caz, obţinerea unui randament ridicat de conversie este dificil de realizat practic.

2. Pentru trecerea de la bioxid de carbon la carbonat de bariu se pot utiliza mai multe metode:

a. Produsele de ardere provenite din combustia metanului sînt absorbite într-o soluţie de hidroxid de potasiu, acesta avînd o solubilitate bună în apă, iar apoi prin adăugare de clorură de bariu în exces

rezultă carbonat de bariu, care precipită conform reacției:

$$CO_2 + 2KOH + BaCl_2 \rightarrow \underset{\downarrow}{BaCO_3} + 2KCl + H_2O \quad (1)$$

În loc de hidroxid de potasiu se poate folosi și hidroxid de sodiu. Carbonatul de sodiu care rezultă în acest caz are solubilitate mai mică decît carbonatul de potasiu, ceea ce poate prezenta dezavantaje din punct de vedere tehnologic. Cantități mici de carbonat de sodiu se pot depune pe conducte și pe umplutura din coloanele de absorbție, provocînd înfundări.

b. Se absoarbe bioxidul de carbon rezultat din arderea metanului direct în hidroxidul de bariu, conform reacției:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow \underset{\downarrow}{BaCO_3} + H_2O \quad (2)$$

Și aici apare inconvenientul unei solubilități mici a hidroxidului de bariu (2,17 g/100 ml soluție).

c. Se absoarbe bioxidul de carbon într-o soluție de clorură de bariu și hidroxid de amoniu:

$$CO_2 + BaCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow \underset{\downarrow}{BaCO_3} + 2NH_4Cl + H_2O \quad (3)$$

Se cunosc și alte variante de obținere a carbonatului de bariu (cum ar fi, de exemplu, carbonatarea sulfurii de bariu), dar, întrucît prin aceste metode gradul de puritate a carbonatului de bariu este afectat, se preferă utilizarea uneia dintre metodele enumerate care permit obținerea unui carbonat de bariu de mare puritate.

Partea experimentală

În acest studiu s-a optat pentru arderea catalitică a metanului și absorbția bioxidului de carbon în hidroxid de potasiu. S-a utilizat o instalație care schematic este prezentată în figura 1. Instalația este alimentată cu metan îmbogățit izotopic din butelia *1* și cu oxigenul necesar arderii din butelia *2*.

Partea principală a instalației o constituie arzătorul catalitic *5*, care conține o pastilă de catalizator de platină pe suport de cuarț, pe suprafața căruia arde metanul în exces de oxigen. Debitele de metan și oxigen se controlează cu ajutorul debitmetrelor *3*, respectiv *4*.

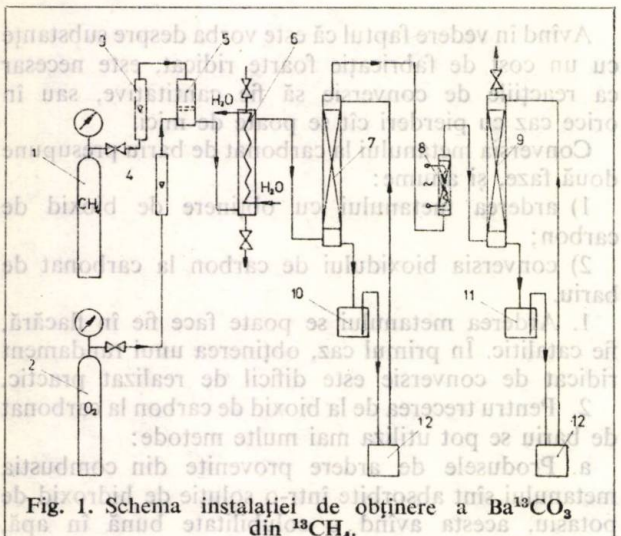


Fig. 1. Schema instalației de obținere a $Ba^{13}CO_3$ din $^{13}CH_4$.

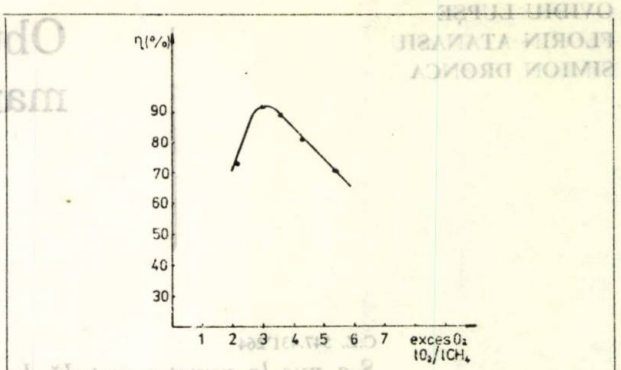


Fig. 2. Variația randamentului arderii catalitice în funcție de excesul de oxigen pentru amestecuri cu 45% CH_4.

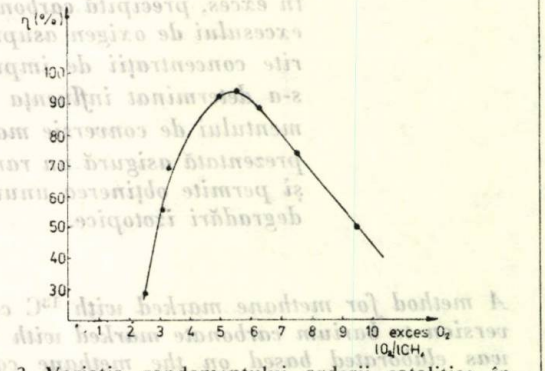


Fig. 3. Variația randamentului arderii catalitice în funcție de excesul de oxigen pentru amestecuri cu 60% CH_4.

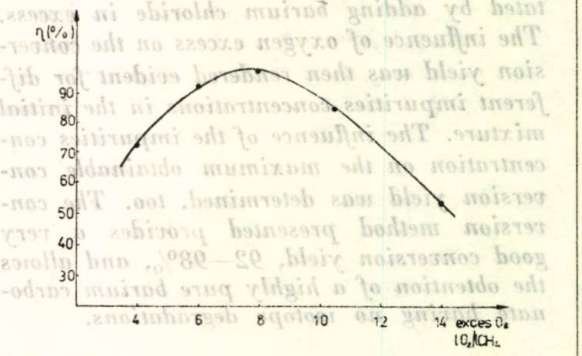


Fig. 4. Variația randamentului arderii catalitice în funcție de excesul de oxigen pentru amestecuri cu 75% CH_4.

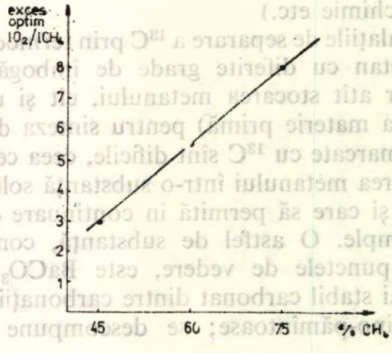


Fig. 5. Variația excesului de oxigen necesar arderii catalitice în funcție de conținutul de metan din amestecul de ardere.

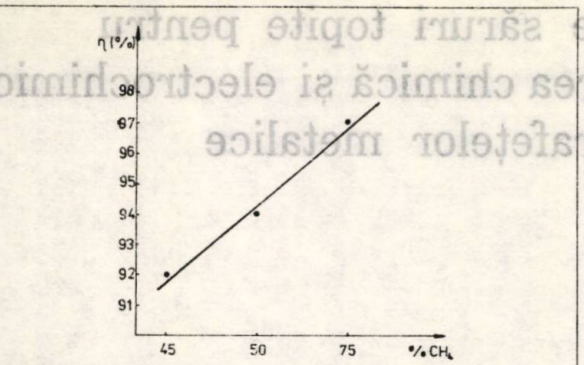


Fig. 6. Variația randamentului maxim de conversie ce se poate atinge în funcție de concentrația în CH_4 a amestecului inițial.

În arzătorul catalitic au loc următoarele reacții:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (5)$$

Apa rezultată din reacție condensează în refrigerentul *6*. Gazele de ardere rezultate se introduc în coloana de absorbție *7*, în contracurent cu o soluție de hidroxid de potasiu cu concentrația de 40%. Coloana de absorbție conține o umplutură metalică de tip Helipack, din oțel inoxidabil. Hidroxidul de potasiu este vehiculat cu ajutorul pompei *12*. Întrucît s-a constatat că în condițiile de ardere din reactorul *5* arderea este incompletă, rezultînd mici cantități de oxid de carbon, la ieșirea din coloana de absorbție *7* s-a amplasat un al doilea reactor *8*, urmat de o a doua coloană de absorbție *9*, similară cu prima. Reactorul *8* constă dintr-un tub de cuarț cu umplutură ceramică încălzit pînă la 700°C, cu ajutorul unui fir de platină aflat în interior.

Reacția care are loc este următoarea:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (6)$$

Carbonatul de potasiu care se formează în cele două coloane de absorbție se colectează în vasele *10*, respectiv *11*. Carbonatului de potasiu astfel obținut i se adaugă clorură de bariu în exces. Precipitatul de carbonat de bariu rezultat se filtrează și se spală cu apă demineralizată pînă la neutru, după care se usucă în vid, la 100°C.

Mersul arderii s-a urmărit calitativ cu un cromatograf de gaze tip DC-7, iar analizele cantitative s-au făcut cu un spectrometru de masă de tip VARIAN MAT-311. Gradul de puritate a produsului se determină prin spectroscopie cu raze X.

Discutarea rezultatelor

Din instalația de separare prin termodifuziune a metanului marcat cu ^{13}C rezultă un amestec de metan și azot, a cărui compoziție poate varia în limite destul de largi, în funcție de modul în care este condus procesul tehnologic.

Prin acest studiu autorii și-au propus să urmărească influența excesului de oxigen asupra arderii și să găsească excesul optim pentru amestecuri de metan și azot în diferite proporții.

În urma arderii în reactorul *5* rezultă CO_2, CO și o cantitate oarecare de metan nears. La trecerea gazelor de ardere prin reactorul *8*, CO arde complet rezultînd CO_2, iar acesta din urmă este absorbit complet în cele două coloane de absorbție. Metanul nears rezultat în primul reactor nu arde nici în al doilea, temperatura de 700°C fiind insuficientă pentru aceasta. Metanul nears reprezintă o pierdere de ^{13}C, de fapt unica pierdere, și, prin urmare, sînt optime acele condiții pentru care conținutul de metan în gazele de ardere rezultate în reactorul *5* este minim, iar randamentul de conversie a metanului poate fi urmărit numai prin analiza gazelor de ardere ce rezultă din reactorul *5*.

S-au studiat amestecuri conținînd 45, 60 și, respectiv, 75% metan. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 2, 3 și 4. Se observă că la un exces mic de oxigen, din ardere rezultă destul de mult metan nears. De asemenea, dacă excesul este foarte mare, arderea nu decurge în condiții bune, din cauza faptului că debitul excesiv de mare de oxigen răcește catalizatorul nepermis de mult, nemaiputîndu-se obține temperatura de ardere.

S-a constatat experimental că există un raport optim de debite, a cărui valoare se situează în domeniul 3:1—8:1, în funcție de compoziția amestecului studiat (fig. 5). Randamentul de conversie socotit pentru ^{13}C se situează pentru cele mai bune condiții de ardere între 92 și 98% (fig. 6), valorile mai mari obținîndu-se pentru amestecurile mai bogate în metan.

În urma experiențelor s-a constatat că dacă debitul de metan pur scade sub valoarea de 0,61/h cm^2, reacția de ardere nu se mai amorsează. De asemenea, dacă debitul de metan pur depășește valoarea de 1,51/h cm^2, arderea este incompletă, deoarece acest debit este mai mare decît încărcarea maximă admisă pentru acest tip de catalizator.

Concluzii

— S-a pus la punct o metodă simplă și rapidă de conversie a metanului la carbonat de bariu.

— Instalația asigură un randament de conversie foarte bun, 92—98%, în funcție de conținutul în metan al amestecului inițial. Pentru comparație alte lucrări indică pentru această conversie un randament de 95% [1].

— Procedeul permite obținerea unui carbonat de bariu de mare puritate chimică.

— În cursul procesului nu apar fenomene de degradare izotopică.

— Randamentul maxim de conversie ce poate fi obținut crește pe măsură ce amestecul inițial este mai bogat în metan.

— Se observă că la concentrații mari de impurități abateri mici de la regimul optim de ardere atrag după sine scăderi mari de randament, în timp ce la amestecurile mai bogate în metan, variații relativ mari ale raportului de debite provoacă pierderi de randament mai mici, cu alte cuvinte amestecurile bogate în metan ard ușor și alegerea condițiilor de ardere nu este pretențioasă, în timp ce amestecurile sărace în metan ard greu.

Bibliografie

1. LINER, J. C., Raport MLM-1861, p. 8. Monsanto Research Corp. Mound Laboratory, Miamislung, Ohio
2. CSATT, M., VĂSĂRU, GH., GHEȚE, P. Rev. Chim, 24, nr. 8, 1973, p. 603.

Intrat în redacție: 13. V. 1981

ŞTEFANIA ZUCA
MIRCEA OLTEANU
MARIANA TERZI
NAE ENE
ANCA MIHALACHE

Băi de săruri topite pentru curăţirea chimică şi electrochimică a suprafeţelor metalice

C.Z. 621.79.02

În lucrare sînt prezentate cîteva amestecuri de săruri topite utilizate pentru curăţirea electrochimică a pieselor turnate din fontă şi pentru curăţirea chimică în băi oxidante a benzilor de oţel inoxidabil. Amestecurile de săruri realizate au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăţilor fizico-chimice (punct de topire, densitate, viscozitate, tensiune superficială, conductivitate electrică) şi testate în ceea ce priveşte capacitatea de curăţire a diferitelor suprafeţe metalice.

Some molten salt mixtures are presented used either for electrochemical cleaning of the ferrous castings or for chemical descalling in oxidizing baths of the hot rolled stainless steel strips. All the molten salt mixtures were characterized from the point of view of physico-chemical properties (melting point, density, viscosity, surface tension, electrical conductivity) and their descaling capacity tested on different metallic surfaces.

В работе предложено несколько смесей расплавленных солей, применяемых для электрохимической чистки литых чугунных деталей и для химической чистки нержавеющих стальных лент в окислительных ваннах. Разработанные смеси солей были охарактеризованы с точки зрения физико-химических свойств (точка плавления, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность) и способности чистить различные металлические поверхности.

Băile de săruri topite constituie un mijloc eficient şi economic de curăţire intensivă a celor mai diverse suprafeţe metalice [1]. Dacă compoziţia aleasă este corespunzătoare, se pot curăţa prin atac chimic sau electrochimic atît piesele turnate din fontă, cît şi oţelurile rapide, aluminiul, titanul şi aliajele sale, oţelurile inoxidabile şi înalt aliate, cuprul, alama etc.

Tehnicile uzuale de curăţire (sablarea, pilirea, tratamentele cu acizi) sînt foarte puţin sau deloc eficiente în multe dintre cazurile amintite. Astfel, curăţirea agregatelor turnate de mare precizie (pompe hidraulice, motoare cu ardere internă, echipament pneumatic etc). necesită nu numai curăţirea suprafeţelor interioare, mecanic inaccesibile, cu garantarea îndepărtării tuturor impurităţilor, dar şi păstrarea cu stricteţe a dimensiunilor lor.

Cerinţele menţionate sînt ideal realizate prin tratare electrochimică în băi de săruri topite. Prin aplicarea diverselor cicluri electrochimice, se îndepărtează fără atacul metalului de bază, grafitul şi impurităţile de turnare: formaţiile sticloase, oxizii metalici, răşinile reziduale.

Dr. doc. chim. ŞTEFANIA ZUCA, chim. MIRCEA OLTEANU, dr. chim. MARIANA TERZI, chim. NAE ENE şi fiz. ANCA MIHALACHE, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de chimie fizică.

În băile de acest tip, compusul electrochimic activ este NaOH [2, 3], care reacţionează cu suprafaţa piesei turnate, în funcţie de polaritatea impusă, după cum urmează:

— la cuplare catodică, la interfaţa metal electrolit topit are loc reacţia de reducere a oxizilor metalici:

$$NaOH \rightleftharpoons OH^- + Na^+$$

$$OH^- \rightleftharpoons O^{2-} + H^+$$

$$Na^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NaH$$

$$Fe_2O_3 + 3NaH = 2Fe + 3NaOH$$

$$CuO + NaH = Cu + NaOH$$

$$NiO + NaH = Ni + NaOH$$

— la cuplare anodică, la interfaţa metal — electrolit topit, are loc reacţia de oxidare a grafitului:

$$C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^-$$

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Paralel cu reacţiile electrochimice se realizează şi eliminarea particulelor de nisip ars de la suprafaţa pieselor turnate prin reacţia chimică, fie cu NaOH,

fie cu NaF, un alt component convenabil din acest punct de vedere:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + 6NaF = Na_2SiF_6 + 2Na_2O$$

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Trebuie menționat faptul că tratamentul anodic se aplică numai în cazul pieselor din fontă, singurele care au suprafețele impurificate cu grafit. Desigur, în acest caz concomitent cu oxidarea grafitului se produce și oxidarea metalului de bază, dar aceasta se elimină printr-o nouă cuplare catodică.

Îndepărtarea stratului superficial de oxizi și a formațiilor de natură vitroasă de pe benzile obținute prin vălțuire la cald, de pe tablele sau țevile de oțel înalt aliat, de titan sau aliaje de titan, de superaliaje pe bază de Co, Cr, Ni, prin metodele clasice de dizolvare în acizi concentrați, urmată de sablare, prezintă importante dezavantaje, legate de consumul mare de acizi și de pierderile prin dizolvare ale metalului de bază și, implicit, de deteriorarea suprafeței acestuia. Curățirea devine mult mai eficientă dacă suprafețele oxidate se introduc în băi de săruri topite, cu caracter oxidant. Elementele chimic active din aceste băi sînt azotații și hidroxizii alcalini, iar reacțiile chimice care au loc la interfața metal — topitură sînt următoarele:

$$2M_bO + 2M_aO + 2MNO_3 \overset{480°C}{\rightleftarrows} (M_b)_2O_3 + (M_a)_2O_3 + 2MNO_2$$

$$(M_b)_2O_3 + 2MOH \overset{480°C}{\rightleftarrows} M(M_b)_2O_4 + 1/2O_2 + H_2$$

$$MNO_2 + 1/2O_2 \overset{480°C}{\rightleftarrows} MNO_3$$

unde prin M_b s-a notat metalul de bază, prin M_a — metalul aliat, iar prin M — unul din cele două metale alcaline, Na sau K.

În timp ce prima reacție reprezintă suma reacțiilor de oxidare, cea de-a doua are loc numai parțial. Acest proces de „supraoxidare" conduce la creșterea volumului stratului de oxizi de la suprafața metalului și, implicit, la fragmentarea parțială a acestuia, ceea ce facilitează mult îndepărtarea lui în cea mai mare parte prin simplul șoc termic într-o stație de răcire. În plus, oxizii găsindu-se în stare de maximă oxidare sînt mai ușor solubili în acizi. În practică, aceasta înseamnă o concentrație mai scăzută de acizi și o durată de curățire mai scurtă.

Alături de compușii electrochimic sau chimic activi menționați, care constituie componenții de bază ai celor două tipuri de băi de curățire, compoziția acestora trebuie astfel aleasă încît să asigure proprietățile fizico-chimice necesare unei eficiențe optime a procesului. Importante din acest punct de vedere sînt: temperatura de topire, densitatea, viscozitatea și tensiunea superficială. În cazul băilor electrochimic active intervine și conductivitatea electrică a electrolitului.

Cu cît temperatura de topire a băii este mai scăzută, cu atît cantitatea de energie electrică necesară pentru a menține electrolitul în stare topită este mai mică. Deoarece regimul de lucru impune o temperatură de 500°C, concomitent cu temperatura joasă de topire, este necesar ca topitura să se caracterizeze și printr-o stabilitate termică bună pe un interval larg de temperatură. Dacă, în afara regimului de lucru, baia se poate menține lichidă la o temperatură cît mai joasă și temperatura sa se poate ridica cu cîteva sute de grade în regim de lucru, fără ca topitura să se descompună, se asigură un consum de energie mai redus.

Un rol important în procesul de curățire revine densității și viscozității topiturii. Separarea și difuziunea impurităților de la suprafața pieselor supuse curățirii sînt cu atît mai bine realizate cu cît sînt mai mici atît densitatea, cît și viscozitatea. În plus, în procesul de curățire electrochimică, penetrația electrolitului în toate cavitățile și orificiile pieselor turnate se asigură numai în electroliții caracterizați printr-o fluiditate mare. Umectarea cu topitură a suprafețelor metalice supuse curățirii, este, la rîndul ei, hotărîtoare pentru optimizarea procesului. Pentru ca udarea să fie cît mai bună este necesar ca topitura să se caracterizeze printr-o tensiune superficială cît mai mică.

În sfîrșit, în cazul curățirii electrochimice, importanță mare capătă și conductivitatea electrică a electrolitului topit, deoarece este direct legată de randamentul energetic al procesului. Cînd se lucrează cu un electrolit cu o conductivitate electrică mare, se pot varia convenabil și fără restricții atît distanța interpolară, cît și densitatea de curent, astfel încît procesul de curățire electrochimică să decurgă în condiții bune și fără consum suplimentar de curent.

Ținînd cont de cele menționate, s-a trecut la realizarea unor amestecuri de săruri în care adaosurile la componenții de bază, menționați pentru fiecare din cele două tipuri de băi în studiu, au fost astfel

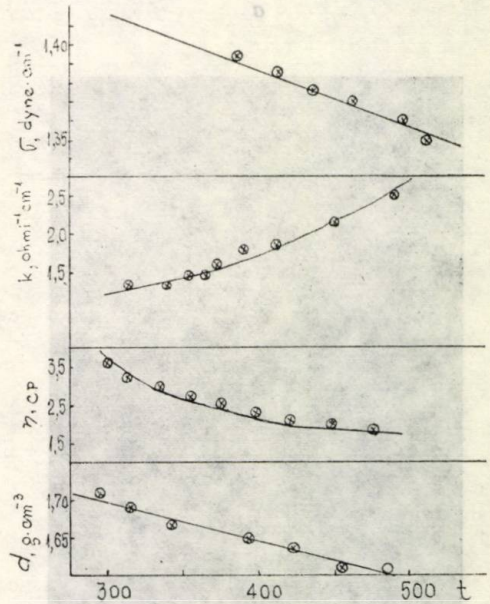


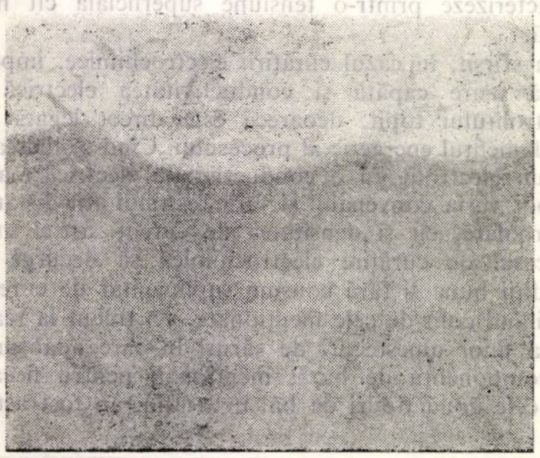
Fig. 1. Variația cu temperatura a densității (*d*), viscozității (*η*), conductivității electrice (*k*) și a tensiunii superficiale (σ), în amestecurile: $NaOH-Na_2CO_3-NaCl-Na_3AlF_6$.

selecționate încît topitura finală să corespundă cît mai bine cerințelor enumerate.

Metodele experimentale de investigare au fost: metoda curbelor de răcire pentru temperatura de topire, metoda hidrostatică pentru densitate [4], metoda pendulului de torsiune pentru viscozitate [5] și metoda detașării pentru tensiunea superficială [6]. Conductivitatea electrică s-a măsurat într-o celulă metalică folosind o punte de curent alternativ Wayne-Kerr [7].

Topiturile care s-au dovedit corespunzătoare din punctul de vedere al parametrilor fizico-chimici menționați [8] au fost ulterior testate și din punctul de vedere al capacității de curățire a diferitelor suprafețe metalice.

În figura 1 se prezintă rezultatele măsurătorilor efectuate pe electrolitul: 89,3% NaOH – 6,7% Na_2CO_3 – 2% NaCl – 2% Na_3AlF_6 (conținut în % gr.), care a dat rezultate satisfăcătoare ca electrolit de bază al băilor de curățire electrochimică.



a

b

Fig. 2. Probe metalografice ale suprafețelor metalice: *a* — proba netratată; *b* — proba tratată electrochimic în topitură.

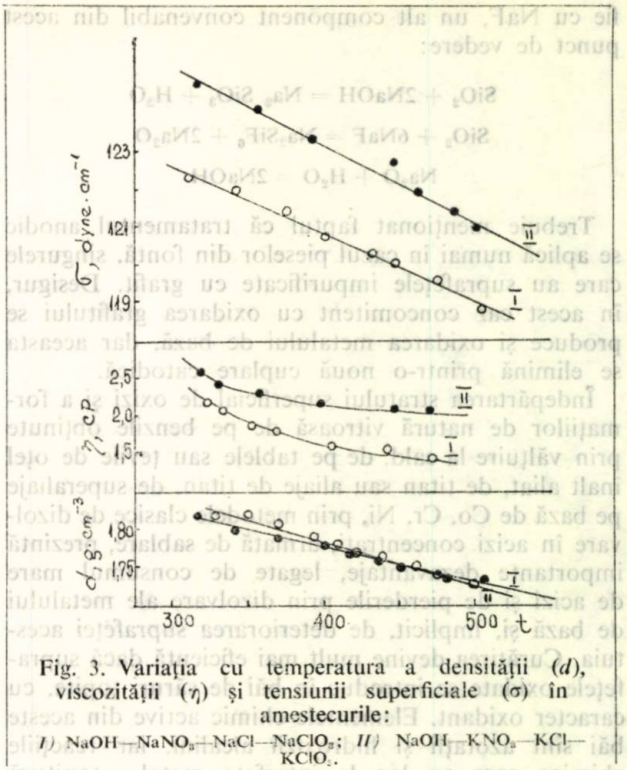
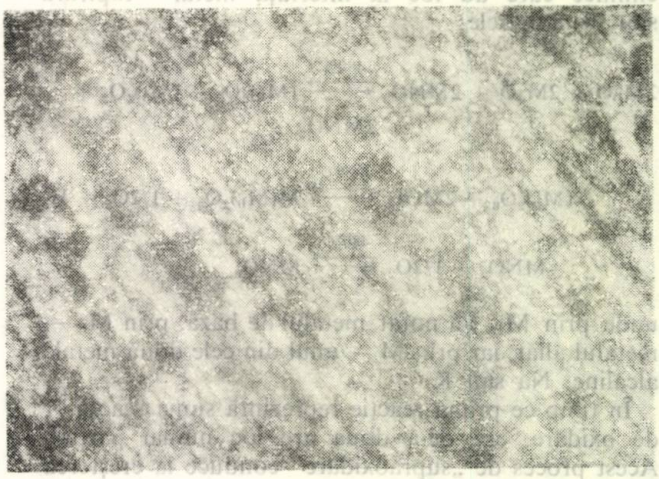
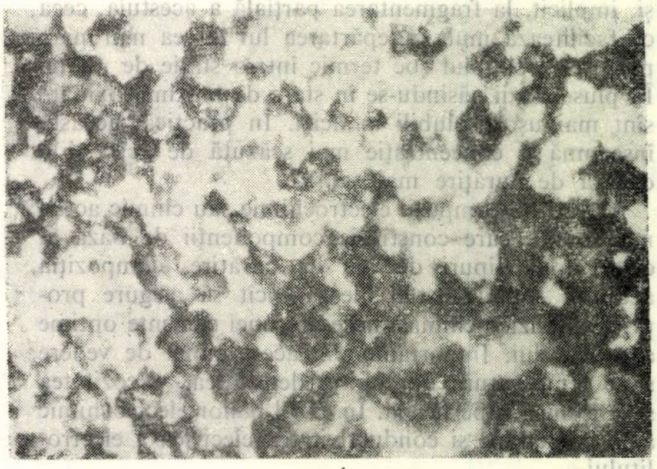


Fig. 3. Variația cu temperatura a densității (*d*), viscozității (η) și tensiunii superficiale (σ) în amestecurile: *I)* $NaOH–NaNO_3–NaCl–NaClO_3$; *II)* $NaOH–KNO_3–KCl–KClO_3$.



a



b

Fig. 4. Probe metalografice ale suprafețelor metalice: *a* — proba netratată; *b* — proba tratată chimic în baia oxidantă.

Comparativ cu topitura de NaOH pur [9] (componentul electrochimic activ), parametrii fizico-chimici ai amestecului corespund mai bine scopului urmărit. Astfel, densitatea, viscozitatea și tensiunea superficială au valori cu 15—20% mai mici și, așa cum rezultă din figura 1, prezintă și coeficienți de temperatură mici. Faptul este de interes practic imediat, deoarece arată că variații de temperatură de 15—20°C, frecvente în procesele industriale, nu alterează semnificativ comportarea băii din punctul de vedere al proprietăților sale. Se menționează și faptul că amestecul are un punct de topire scăzut, de 273°, deci cu 200° sub temperatura de lucru, și se caracterizează printr-o conductivitate electrică foarte bună.

Încercările de curățire electrochimică efectuate cu acest electrolit pe un număr mare de probe, tăiate din piese turnate de profile diferite, au dovedit că la o tensiune aplicată de 3 V și densități de curent de 0,5—0,6 A/cm² se obține o curățire totală a suprafețelor supuse ciclurilor electrochimice de tratament. După cum se vede pe probele metalografice din figura 2 stratul de nisip ars, țunder și grafit, cu o grosime inițială de 1 mm, devine zero după tratare în baia topită.

În prezența unor adaosuri de agenți reducători, s-a obținut o diminuare importantă a timpului de staționare a pieselor metalice în topitură, combinată cu o capacitate sporită de curățire.

Dintre diferitele amestecuri testate pentru tratament chimic în băile de tip oxidant, rezultate satisfăcătoare au dat următoarele două amestecuri:.

I) 69% $NaOH$ — 24,5% $NaNO_3$ — 5% $NaCl$ — 1,5% $NaClO_3$
II) 73,5% $NaOH$ — 15% KNO_3 — 10% KCl — 1,5% $KClO_3$

Rezultatele experimentale privind parametrii fizico-chimici caracteristici acestor două amestecuri sînt prezentate comparativ în figura 3. După cum rezultă din aceste date, nu există diferențe notabile între parametrii măsurați, iar valorile obținute se înscriu în ambele cazuri în limite foarte avantajoase. Nu s-a putut face o distincție netă între cele două topituri nici în ceea ce privește calitatea suprafețelor metalice supuse tratamentului (fig. 4). Probele metalografice din figură indică clar creșterea de volum cuplată cu fragmentarea parțială a stratului de oxizi pe suprafața supusă tratamentului.

Bibliografie

1. GROOTHOFF, P. „Foundry", Kolene Corp., Cleveland, Ohio, 1962.
2. EIBECK, G. „Werkstatt und Betrieb", 107, 1974, p. 101.
3. SZEKI, P. și TOTH, G. „Ontode", 1965.
4. MURGULESCU, I. G. și ZUCA, S. Rev. Roumaine Chim., 4, 1959, p. 227.
5. ZUCA, S. și BORCAN, R. Electrochim. Acta, 15, 1970, p. 1817.
6. STERNBERG, S. și TERZI, M. Rev. Roumain Chim., 15, 1970, p. 527.
7. ZUCA, S., SOKOLOVA, G. J., GĂGESCU, D. și OLTEANU, M. Rev. Roumain Chim., 17, 1972, p. 1497.
8. LANGE, H. A. „Handbook of Chemistry", Mc. Grow-Hill, London, 1967.
9. JANZ, G. J. „Molten salts handbook", Academic Press, New-York — London, 1967.

Intrat în redacție: 29. VII. 1981

STADARDE DE STAT MODIFICATE ÎN PERIOADA 1—30 APRILIE 1982

Clasificarea alfanumerică	STAS	Denumirea standardului de stat și modificarea
1	2	3
L 21	9757—74	*Paraformaldehida* *Modificare :* Textul de la pct. 1.2. se modifică astfel: 1.2 Paraformaldehida se utilizează în special în industria farmaceutică, ca intermediar în sinteze organice și în industria de lacuri și vopsele. Decizia nr. 296/29 aprilie 1982
L 23	8940—71	*Cerneluri poligrafice. Determinarea viscozității cu aparatul Laray* *Modificare :* la pct. 5.2, al. 2 în loc de: — timpul de cădere al tijei (între cele două repere) să fie minimum 6 secunde și maximum 30 secunde se înscrie următorul text: — timpul de cădere a tijei (între cele două repere) să fie min. 6 s și max. 100 s. Decizia nr. 213 din 21 aprilie 1982

STANDARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—30 APRILIE 1982

Clasif. alfa-numerică	STAS	Denumirea standardului de stat	Data anulării	Motivul anulării
L 32	267/2—69	Acid acetic: tehnic	1982—04—20 Dec. 299	Producătorul — CP Solventul Timișoara, produce și consumă integral acidul tehnic acetic în cadrul aceleiași secții pentru fabricarea acidului acetic purificat.

Revista „STANDARDIZAREA ROMÂNĂ", 35, nr. 7, 1982.

LIGIA STOICA
CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
ILEANA NICULESCU
ION COSTIN

Separarea prin flotație — în vederea recuperării — a ionilor Fe(III), Zn(II) și Mn(II) existenți în unele ape reziduale

C.Z. 628.543:621.928.5

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse pentru stabilirea condițiilor optime de separare prin flotație cu aer dizolvat a ionilor Fe(III), Zn(II) și Mn(II), privind: pH, natura și concentrația colectorului, aerul necesar. Se propune o tehnologie de recuperare prin flotație în trepte, care asigură și separarea selectivă a acestor ioni.

The research work for establishing the optimal conditions of Fe(III), Zn(II), Mn(II) ions separation by dispersed and dissolved air flotation is presented as well as the pH, the collector nature and concentrations, and the air required. A technological variant for recovery by step flotation which should ensure the complete and selective separation of these ions is suggested.

В работе представлены результаты по разработке оптимальных условий разделения флотацией растворенным воздухом ионов Fe(III), Zn(II) и Mn(II). Имелись в виду pH, природа и концентрация приемного желоба, необходимый воздух. Предлагается технология рекуперации ступенчатой флотацией, обеспечивающая и сельктивное разделение этих ионов.

Apele reziduale de la întreprinderile de exploatare sau prelucrare a minereurilor au un conținut în ioni metalici care adesea depășește valorile de 1 g/l apă, conținut ce reprezintă, pe de o parte, o sursă de poluare, iar pe de altă parte o sursă de recuperare și valorificare.

Procedeele clasice, actuale încă, de epurare a apelor de acest tip se referă, îndeosebi, la precipitarea colectivă sau selectivă ca hidroxizi ai ionilor metalelor grele, folosind ca reactivi de precipitare suspensii de $Ca(OH)_2$.

Nămolul afînat de hidroxizi se prelucrează defectuos, motiv pentru care sînt justificate cercetările ce se întreprind atît pentru îmbunătățirea filtrabilității acestuia, cît și pentru introducerea unor noi tehnologii.

Literatura menționează rezultate interesante care s-au obținut în ultimii ani prin aplicarea flotației în scopul epurării apelor de ioni ai metalelor grele [1—10].

Unii cercetători [11—12] propun înlocuirea metodelor clasice de floculare — decantare cu metode combinate, în care flotația reprezintă o etapă importantă.

Pe linia introducerii metodei de separare prin flotație în scopul depoluării apelor, într-o lucrare anterioară [13] s-au studiat condițiile de separare — concentrare a ionilor Fe(III), Zn(II) și Mn(II) prin flotație cu aer dispersat. Rezultatele, deși superioare, privind randamentul de separare ($\simeq 99\,\%$), semnalau o selectivitate scăzută a concentratelor valorificabile în Fe(III), Zn(II) și Mn(II).

În cadrul acestei lucrări, se prezintă rezultatele studiului în faza de laborator privind separarea ionilor Fe(III), Zn(II) și Mn(II) existenți în apele de mină, prin flotația cu aer dizolvat, și obținerea concomitent cu aceasta a unor produse valorificabile.

Dintre cele trei procedee de generare a bulelor:

— prin introducerea aerului printr-o placă poroasă de dimensiuni mici (G_4) — flotație cu aer dispersat;

— prin destinderea unei soluții saturate cu aer la o presiune anume (mai mare decît presiunea atmosferică) — flotație cu aer dizolvat;

— pe cale electrochimică — electroflotație, cea mai importantă din punct de vedere practic este generarea bulelor foarte fine prin destinderea apei saturate cu aer.

Conform legii Henry—Dalton, în apă se poate dizolva o cantitate de aer, proporțională cu presiunea de echilibru a aerului în contact cu apa, dar constanta de proporționalitate (constanta Henry) fiind dependentă de temperatură (fig. 1).

Cantitatea de aer care se degajă la destinderea apei saturate cu aer la $p>1$ atm. este egală cel mult cu diferența dintre concentrațiile de saturație la cele două presiuni.

Aerul degajat din apă se prezintă sub formă de bule foarte fine, cu atît mai fine cu cît este mai mică tensiunea superficială a lichidului. Diametrul bulelor este cuprins între 30 și 120 μ, mult mai mic decît în flotația cu aer dispersat prin fritele cele mai fine [14].

Dr. ing. LIGIA STOICA, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. ILEANA NICULESCU Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. ION COSTIN, Institutul de cercetări metalurgice — București.

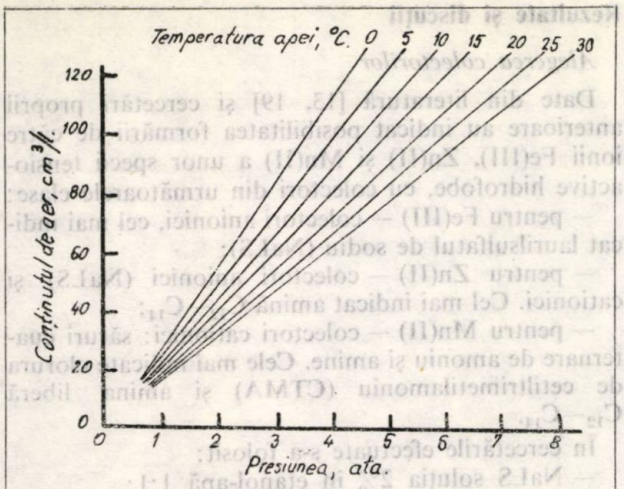


Fig. 1. Solubilitatea aerului în apă la diferite temperaturi și presiuni.

În cazul prezenței în apă a unor particule insolubile în suspensie, acestea constituie centrii de formare a bulelor la destinderea apei presurizate, fenomen cu importanță deosebită cînd se studiază flotația acestor particule cu ajutorul bulelor. Astfel, se pot forma bule chiar și în interiorul unor particule cu structură afînată, cum sînt cele ale hidroxizilor, în zone în care pătrunderea bulelor formate în exterior nu ar fi posibilă.

Separarea prin flotație a hidroxizilor este semnalată în literatură [13], varianta de „flotație a precipitatelor" reprezentînd una dintre cele mai avantajoase metode de separare, dacă se iau în considerare aspectele economice: timp de flotație (2—5 min), consumul de colector (substoechiometric) și neinterferența altor ioni.

Domeniul de concentrație a ionilor metalici, care se aduc la forma de precipitate și apoi se flotează trebuie să fie cuprins între 10^{-6} și 10^{-2} mol/l, eficiența separării fiind maximă la domeniul 10^{-3}—10^{-4} mol/l.

Pe de altă parte, pentru a se realiza flotația cu ajutorul bulelor, forța ascensională totală a tuturor bulelor de gaz dispersate în lichid (ΣA_b) trebuie să fie mai mare decît diferența dintre greutatea totală (G_p) și forța ascensională totală a particulelor (A_p) ce urmează a fi flotate:

$$\sum A_b > \sum (G_p - A_p)$$

Suprafața particulelor trebuie să permită atașarea bulelor de gaz, deci să prezinte o hidrofobie avansată, iar aderența între particule să fie mai puternică decît forțele de forfecare ce iau naștere în timpul urcării sistemului bulă-particulă spre suprafață.

Totodată, turbulența apei trebuie să fie suficient de mică în spațiul unde are loc flotația, pentru ca particulele să ajungă nestingherite la suprafață, unde formează un strat coerent de spumă colapsată.

Aceste considerente au stat la baza studiului efectuat și justifică alegerea variantei de flotație cu aer dizolvat a speciilor insolubile: $Fe_2O_3.nH_2O$, $Zn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ în prezență de colectori, care asigură formarea unor precipitate hidrofobe tensioactive ce pot fi flotate, în domeniul de concentrație la care flotația cu aer dispersat este neeficientă.

Partea experimentală

S-a studiat compoziția chimică a unor probe de ape de mină [14], rezultînd că la debitele orare existente pierderile anuale în metal justifică oportunitate recuperării ionilor metalici Fe(III), Zn(II), și Mn(II).

Conținutul și pierderile anuale în ioni metalici pentru cinci din probele studiate este redat în tabelul 1. Se remarcă pierderi apreciabile în metal la

Tabelul 1

Proba	Caracteristici				Debit, m³/h	Pierderi, t/an		
	pH	Fe(III), mg/l	Zn(II), mg/l	Mn(II), mg/l		Fe	Zn	Mn
1	6,55	41,2	15,0	30,4	90	32,5	11,8	23,9
2	2,4	69	40,5	23,4	120	48,6	42,5	24,6
3	2,1	1600	770	950	200	2803	1349	1664
4	3,7	40,1	6,6	7,3	150	52,6	8,9	9,5
5	4,2	0,57	4,8	66	208	1,1	8,8	120

proba nr. 3, care s-a considerat compoziția de referință în stabilirea condițiilor de separare prin flotație.

S-au preparat soluții-stoc de Fe(III), Zn(II) și Mn(II), cu care s-au efectuat experimentări în domeniul 20—2000 mg/l, pentru Fe(III), 10—1000 mg/l,

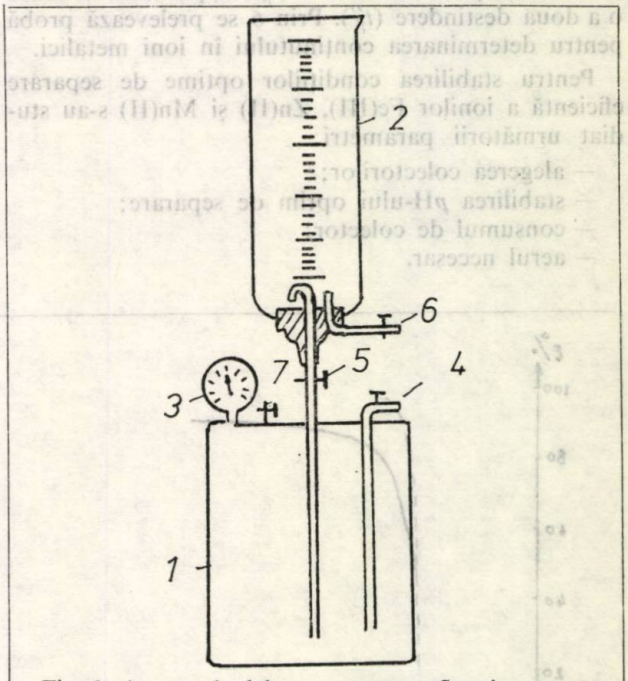


Fig. 2. Aparat de laborator pentru flotație cu aer dizolvat:

1 — vas de presiune; *2* — celulă de flotație; *3* — manometru; *4* — punct de introducere aer comprimat; *5* — ventil de introducere a apei presurizate în celula de flotație; *6* — punct de prelevare a probelor; *7* — ventil de siguranță.

pentru Zn(II) şi 20—1500 mg/l pentru Mn(II) şi o probă sintetică identică cu proba 3. S-a utilizat:

— un aparat de flotaţie cu aer dispersat [13];

— un aparat de flotaţie cu aer dizolvat (fig. 2), format din vasul de presiune *1*, manometrul *3*, ventilele *4*, *5*, *7*, şi celula de flotaţie (*2*);

— *p*H-metru MV-85 cu electrod de sticlă şi calomel pentru controlul *p*H-ului;

— spectrofotometru de absorbţie atomică Warian pentru determinarea conţinutului în Fe(III), Zn(II), Mn(II) al probelor iniţiale şi flotate.

Analiza chimică a spumei uscate s-a efectuat prin metode volumetrice şi gravimetrice [16—18].

Metodologie de experimentare

— în flotaţia cu aer dispersat, proba care se flotează este tratată în prealabil cu reactiv regulator de *p*H, apoi cu colector, se introduce în celula de flotaţie, urmărindu-se într-un interval de timp determinat clarificarea ei, aspectul şi volumul spumei, cît şi conţinutul în ionii metalici al lichidului după flotaţie;

— în flotaţia cu aer dizolvat, în vasul de presiune *1*, se introduce un volum determinat de apă de canal sau apă epurată. Se conectează vasul de presiune la un compresor, introducîndu-se aer (prin *4*), pînă cînd, manometrul *3* indică presiunea de lucru. Se agită vasul *1*, aşteptînd 3 min pentru saturarea cu aer a lichidului (citirea la manometru trebuie să se menţină constantă). În prealabil, un volum determinat de probă se tratează sub agitare cu un reactiv cu rol de precipitant şi regulator de *p*H şi apoi cu colector. Se agită timp determinat, după care se trece în celula de flotaţie *2*. Se deschide ventilul *3* trecînd în celulă un volum de apă presurizată şi se lasă un timp de destindere (t'_fl), după care urmează o a doua destindere (t''_fl). Prin *6* se prelevează probă pentru determinarea conţinutului în ioni metalici.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de separare eficientă a ionilor Fe(III), Zn(II) şi Mn(II) s-au studiat următorii parametri:

— alegerea colectorilor;

— stabilirea *p*H-ului optim de separare;

— consumul de colector;

— aerul necesar.

Rezultate şi discuţii

Alegerea colectorilor

Date din literatură [13, 19] şi cercetări proprii anterioare au indicat posibilitatea formării de către ionii Fe(III), Zn(II) şi Mn(II) a unor specii tensioactive hidrofobe, cu colectori din următoarele clase:

— pentru Fe(III) — colectori anionici, cel mai indicat laurilsulfatul de sodiu (NaLS);

— pentru Zn(II) — colectori anionici (NaLS) şi cationici. Cel mai indicat amină $C_{12}—C_{14}$;

— pentru Mn(II) — colectori cationici: săruri cuaternare de amoniu şi amine. Cele mai indicate clorura de cetiltrimetilamoniu (CTMA) şi amina liberă $C_{12}—C_{14}$.

În cercetările efectuate s-a folosit:

— NaLS soluţia 2% în etanol-apă 1:1;

— amestec de amine: 0,5% LA acetat + 1,5% amină $C_{12}—C_{14}$, în etanol.

*Stabilirea-p*H *optim*

Într-o etapă preliminară s-a testat posibilitatea separării prin flotaţie cu aer dispersat a hidroxizilor de Fe(III), Zn(II) şi Mn(II) în domeniul de existenţă a *p*H-ului de precipitare, care cuprinde şi *p*H-ul optim de flotaţie a precipitatelor [13, 14].

Astfel, folosind soluţii unicomponente la concentraţii $3\cdot10^{-4} — 3\cdot10^{-2}$ mol/l pentru Fe(III), $10^{-4} — 10^{-2}$ mol/l pentru Zn(II) şi $2\cdot10^{-4} — 2\cdot10^{-2}$ mol/l pentru Mn(II), s-a stabilit:

— *p*H-ul optim de separare al Fe(III) — adus la forma de $Fe_2O_3\cdot nH_2O$ cu soluţie de NaOH (1:1) sau $Ca(OH)_2$ (10%), folosind ca reactiv colector NaLS — corespunde domeniului 4,1—5,5, dar poate fi extins pînă la *p*H = 8;

— *p*H-ul optim de separare al Zn(II) — adus la forma de $Zn(OH)_2$ cu soluţie de NaOH sau $Ca(OH)_2$, folosind reactiv colector aminic — corespunde domeniului 7,5—8,5;

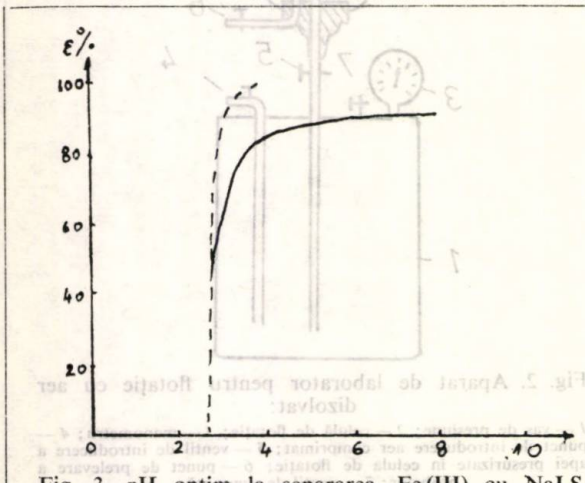


Fig. 3. *p*H optim la separarea Fe(III) cu NaLS.

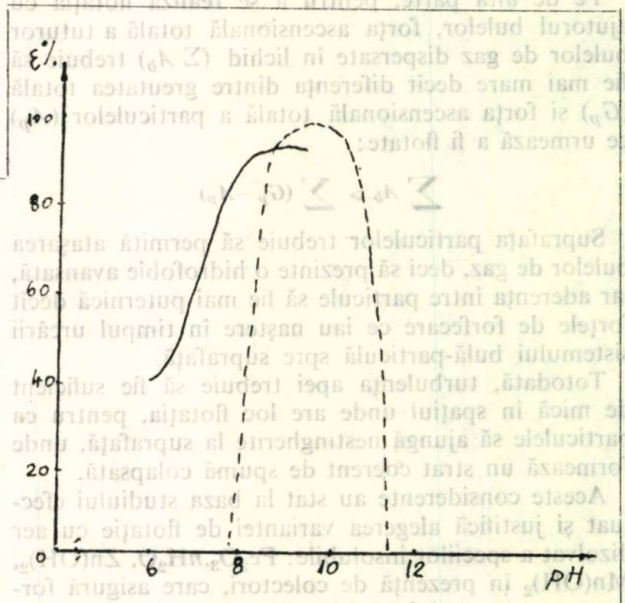


Fig. 4. *p*H optim la separarea Zn(II) cu amine $C_{12}—C_{14}$.

Tabelul 2

STABILIREA *p*H-ULUI OPTIM LA SEPARAREA Mn(II)

	*p*H	2,2	8,5	9	10	11	11,5	12
CTMA 15 mg/l apă	Mn (II) mg/cm³	0,95	0,076	0,046	0,011	0,035	0,083	0,11
	ε, %	—	92	95,1	98,8	96,3	91,2	88,4

	*p*H	2,2	8,5	9	10,5	11	12
Amine $C_{12}-C_{14}$ 50 mg/l	Mn (II) mg/cm³	0,95	0,088	0,059	0,036	0,049	0,266
	ε, %	—	90,7	93,8	96,2	94,8	72

Tabelul 3

STABILIREA CONCENTRAȚIEI COLECTORULUI *(Cc)*

		Cc, mg/l apă	—	7,5	15	22,5	30
CTMA	*p*H 10,5	Mn(II), mg/cm³	0,95	0,073	0,013	0,013	0,15
		ε, %	—	92,3	98,6	98,6	84,2

		Cc, mg/l apă	—	25	50	75
Amine $C_{13}-C_{14}$	*p*H 10,5	Mn. (II), mg/cm³	0,95	0,12	0,05	0,06
		ε, %	—	87,4	94,7	93,7

— *p*H-ul optim de separare al Mn(II) — adus la $Mn(OH)_2$ cu soluție NaOH sau $Ca(OH)_2$ și folosind colectori cationici (CTMA și amină $C_{12}-C_{14}$) — corespunde domeniului 8,8—10,5.

Condițiile de *p*H stabilite pe sisteme unicomponente nu s-au reprodus satisfăcător pe sistemul tricomponent studiat, separarea fiind defectuoasă atît din punctul de vedere al eficienței separării (o parte din precipitat se depune), cît și al selectivității.

Bulele generate prin frite G_4 nu asigură o aderență și o forță ascensională suficient de mare ca sistemul bulă-particulă, la limita superioară a domeniului de concentrație, să se ridice și să se concentreze la suprafață într-o spumă compactă.

Bulele generate prin destinderea apei presurizate permit realizarea unei separări prin flotație a ionilor Fe(III), Zn(II), Mn(II), aduși la forma de hidroxizi pînă la limita superioară a domeniului de concentrații studiat, atît pentru sistemele unicomponente, cît și pentru cel tricomponent.

Consumul de colector

Soluții individuale cu concentrații corespunzătoare probei 3, aduse la *p*H-optim, s-au supus separării prin flotație.

În tabelul 3 se prezintă datele experimentale la stabilirea consumului de colector pentru Mn(II), din interpretarea cărora rezultă că atît în flotația cu aer dispersat [14], cît și în flotația cu aer dizolvat, consumul de colector se menține la aceleași valori.

Pentru sistemul Fe(III) — Zn(II) — Mn(II), la concentrațiile corespunzătoare probei 3, consumul minim de colector care asigură o eficiență maximă a separării este de 0,2 mmoli NaLS/l apă și 0,3 mmoli amestec amine/l apă.

Aerul necesar

Debitul de aer optim în flotația cu aer dispersat este cuprins între 1 și 1,5 l/h, iar în flotația cu aer dizolvat raportul de recirculare apă brută: apă pre-

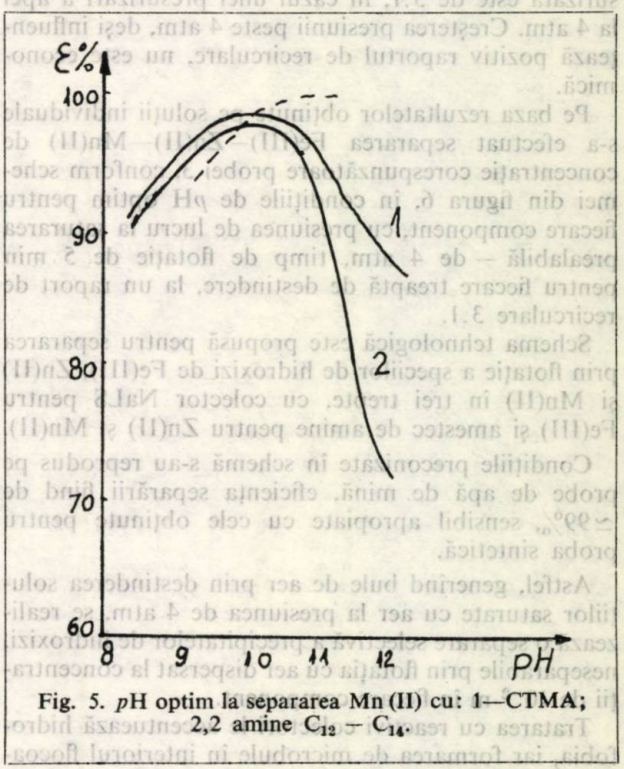


Fig. 5. *p*H optim la separarea Mn (II) cu: 1—CTMA; 2,2 amine $C_{12}-C_{14}$.

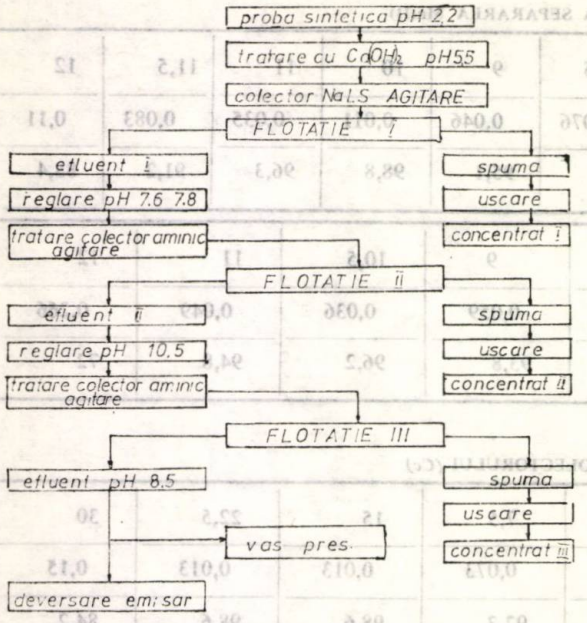


Fig. 6. Varianta de flotație cu aer dizolvat.

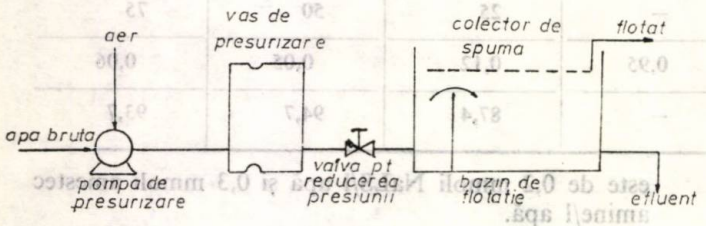


Fig. 7. Schema unei instalații de flotație cu aer dizolvat.

surizată este de 3:1, în cazul unei presurizări a apei la 4 atm. Creșterea presiunii peste 4 atm, deși influențează pozitiv raportul de recirculare, nu este economică.

Pe baza rezultatelor obținute pe soluții individuale s-a efectuat separarea Fe(III)—Zn(II)—Mn(II) de concentrație corespunzătoare probei 3, conform schemei din figura 6, în condițiile de *p*H optim pentru fiecare component, cu presiunea de lucru la saturarea prealabilă — de 4 atm, timp de flotație de 5 min pentru fiecare treaptă de destindere, la un raport de recirculare 3:1.

Schema tehnologică este propusă pentru separarea prin flotație a speciilor de hidroxizi de Fe(III), Zn(II) și Mn(II) în trei trepte, cu colector NaLS pentru Fe(III) și amestec de amine pentru Zn(II) și Mn(II).

Condițiile preconizate în schemă s-au reprodus pe probe de apă de mină, eficiența separării fiind de $\simeq 99\%$, sensibil apropiate cu cele obținute pentru proba sintetică.

Astfel, generînd bule de aer prin destinderea soluțiilor saturate cu aer la presiunea de 4 atm, se realizează o separare selectivă a precipitatelor de hidroxizi, neseparabile prin flotația cu aer dispersat la concentrații de 10^{-2} m în fiecare component.

Tratarea cu reactivi colectori le accentuează hidrofobia, iar formarea de microbule în interiorul flocoanelor creează condiții favorabile ridicării lor la suprafață.

Tabelul 4

FLOTAȚIA CU AER DIZOLVAT

ioni	Compoziția probei, g/l: înainte de flotație	Compoziția probei, g/l: după flotație III	ε, %	Compoziția spumei, %: flotație I	Compoziția spumei, %: flotație II	Compoziția spumei, %: flotație III
Fe(III)	1,6	1.10^{-6}	99	55,54	3,86	~ 1
Mn(II)	0,95	—	100	—	—	36,4
Zn(II)	0,77	$1,6.10^{-5}$	99	—	25,7	5,03

Volumul spumei este de ~8% din volumul lichidului și scade la o decantare următoare, în timp de 2 h, la 1/4 din volumul inițial.

Prin prelucrarea corespunzătoare — filtrare, uscare la 200°C, eventual calcinare — se obțin produse cert valorificabile, cu conținuturi în elementul major peste limitele impuse pentru concentratele de Fe, Zn și Mn.

În tabelul 4 se reprezintă eficiența separării celor trei componente conform schemei tehnologice propuse.

Se remarcă o bună eficiență a separării și un conținut de 55% Fe în primul concentrat uscat, 25,7% Zn în al doilea concentrat și 36,4% Mn în al treilea concentrat.

De remarcat faptul că separarea Fe(III)—Zn(II)—Mn(II) impune un control riguros al *p*H-ului, pentru a diminua conținutul de elemente însoțitoare în spumă.

Reactivii folosiți sînt din producția internă, iar instalația de flotație, a cărei schemă poate fi ca cea din figura 7, recomandată de literatură [11], nu necesită amplasamente speciale față de cele existente în spațiul rezervat stațiilor de epurare a apelor. Totodată, instalația se poate adapta la diferite regimuri de reactivi.

Concentratele de Fe, Zn și Mn ce se obțin pot fi utilizate ca atare în metalurgie, ca pigmenți, sau pentru obținerea unor săruri de Mn, Zn sau Fe.

Bibliografie

1. AMANOV, K. B. ș.a. Izv. Akad. Nauk Turkm. S.S.R., Ser. Fiz, Tekn Khim. Geol. Nauk, 1, 1975, p. 123 C.A. 83, 150646t.
2. SKRÎLEV, L. D. ș.a. Tsvetn. Metal., 4, 1977, p. 28.
3. WOJCIAK, W. ș.a. Przim. Chem., 54, nr. 6, 1975, p. 352.
4. SKRÎLEV, L. D. ș.a. Zh. Prikl. Khim. 50, nr. 7, 1977, p. 1637.
5. SKRÎLEV, L. D. ș.a. Zh. Prikl. Khim. 48, nr. 7, 1975, p. 1432.
6. GOLMAN, A. M. ș.a. Tsvetn. Met. 6, 1975, p. 84.
7. SKRÎLEV, L. D. ș.a. Zh. Prikl. Khim. 49, nr. 11, 1976, p. 2547.
8. SKRÎLEV, L. D. ș.a. Ukr. Khim. Zh. 43, nr. 3, 1977, p. 260.
9. BEREZEYUK, V. G. ș.a. Radio-khimia, 17, nr. 1, 1975, p. 103.
10. SKÎRLEV, L. D. ș.a. Tsvetn. Metal. 2, 1977, p. 9.
11. * * * Industriale Wastes Treatment, Firma Kurita 1978.
12. LEMBLICH, R. Adsorbtive Bubble Separation Techniques, Academic Pres. New York, and London 1972.
13. STOICA, L. Teză de doctorat, Inst. politehnic-Iași, 1978.
14. STOICA, L. și colab. Mine Petrol. Geol., 5, 1980, p. 25
15. * * * Epurarea apelor uzate prin flotație — studiu de sinteză documentară — ISCPGA-1971.
16. LITEANU, C. Analiza chimică cantitativă-Volumetria, Ed. didactică și pedagogică, București, 1963.
17. MACAROVICI, C. Analiza chimică cantitativă anorganică, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.
18. DEMETRESCU, A. Analiza tehnică a minereurilor. Ed. tehnică, București, 1966.
19. KOSTINA, L. ș.a. Tr. Inst. Obogașe. Tverd. Goriusch. Iskop 1971, p. 165.
20. CLARKE, A. Separation and purification methods, 7, nr. 1, 1978. p. 55.
21. LITEANU, C. Separatologie analitică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca 1981

Intrat în redacție: 12. I. 1982

CAROLINA HAGIU
CONSTANTIN CALISTRU

Modelarea procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic. I

C.Z. 661.635.213

Se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse în vederea descrierii cantitative a procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic și se elaborează modelele macrocinetice și matematice posibile. Se efectuează cercetarea experimentală a procesului în scopul stabilirii influenței specifice a temperaturii, compoziției chimice și fazice, a masei de reacție și a condițiilor hidrodinamice asupra vitezei procesului de amonizare.

The results of the studies concerning the quantitative description of the process of neutralizing the solution of phosphoric acid with ammonia are reported as well as the macrokinetic and mathematical models derived. The process was experimentally investigated in order to establish the influences of the specific factors such as temperature, chemical and phase composition of the reaction mixture and of the hidrodynamic conditions on the process rate.

В работе излагаются результаты исследований по количественному описанию процесса аммонизации растворов фосфорной кислоты и разработке возможных макрокинетических и математических моделей. Процесс был экспериментально изучен с целью определить специфическое влияние температуры, химического и фазового состава реакционной массы и гидродинамических условий на скорость процесса аммонизации.

Perfecționarea procedeelor de obținere a îngrășămintelor complexe N—P—K în scopul creșterii productivității, reducerii consumurilor specifice de materiale și energie și îmbunătățirii calității produselor implică cercetarea și perfecționarea procesului chimic principal — amonizarea soluțiilor de acid fosforic.

Studiul cineticii procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic în scopul stabilirii metodelor de descriere cantitativă a acestuia se află astăzi într-un stadiu nesatisfăcător de cunoaștere [1—5], ceea ce determină utilizarea unor metode empirice pentru stabilirea parametrilor de funcționare și pentru proiectarea reactoarelor industriale. Stadiul actual limitat al cercetărilor în acest domeniu a impus concretizarea, în cadrul acestei lucrări, a aspectelor specifice privind modelarea procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic. Se elaborează modelele macrocinetice și matematice posibile, și pe baza cercetărilor experimentale se stabilește influența specifică a temperaturii, compoziției chimice și fazice a masei de reacție inițiale și a condițiilor hidrodinamice asupra vitezei globale a procesului.

Dr. ing. CAROLINA HAGIU și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Mecanisme și modele macrocinetice posibile

Amonizarea soluțiilor de acid fosforic se poate desfășura ca proces tip dizolvare-reacție și dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni [6—10]. Ecuația caracteristică a procesului de amonizare depinde, așa cum s-a stabilit într-o lucrare anterioară [7], de valoarea gradului de amonizare definit prin relația:

$$\eta_A = \frac{n^T_{NH_3[]1}}{n^0_{H_3PO_4[]1}} \qquad (1)$$

în care:

$n_{NH_3[]1}$ — este cantitatea totală de amoniac trecută în fază lichidă, moli;

$n^0_{H_3PO_4[]1}$ — cantitatea inițială de acid fosforic, moli.

Cînd procesul se desfășoară ca proces tip dizolvare-reacție și gradul de amonizare ia valori cuprinse între 0 și 2, masa de reacție finală va fi formată din soluții de fosfat monoamoniacal, fosfat diamoniacal, sau amestecul acestora. În aceste condiții, se poate considera că procesul de amonizare se desfășoară în două trepte succesive, ca două procese distincte:

— treapta I — amonizarea cu formare de fosfat monoamoniacal, gradul de amonizare având valori

$0 < \eta_A \leqslant 1$; structura procesului în acest caz este prezentată în figura 1;

— treapta a II-a — amonizarea în continuare cu formare de fosfat diamoniacal, gradul de amonizare avînd valori $1 < \eta_A \leqslant 2$; structura procesului în treapta a II-a este prezentată în figura 2.

Mecanismul macrocinetic al procesului global de amonizare, cînd acesta se desfăşoară ca proces tip dizolvare-reacţie, gradul de amonizare avînd valori $0 < \eta_A \leqslant 2$, este prezentat în figura 3.

Pentru procesul global de amonizare, procesele de transformare independente [7] sînt:

$$NH_{3[]g} + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 \quad (2)$$

$$NH_4H_2PO_4 + NH_{3[]g} = (NH_4)_2HPO_4 \quad (3)$$

$$H_2O_{[]l} \leftrightarrows H_2O_{[]g} \quad (4)$$

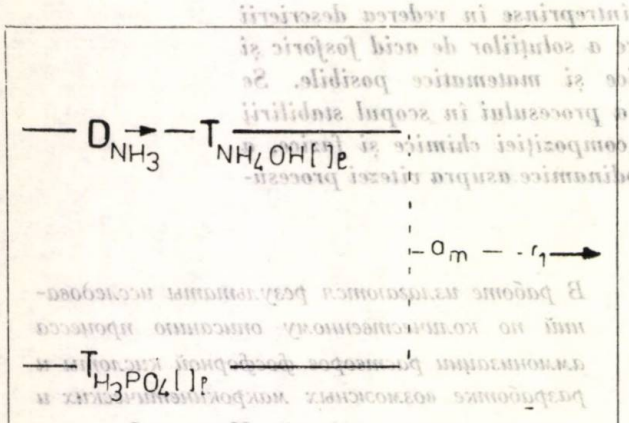


Fig. 1. Structura procesului de amonizare cu formare de $NH_4H_2PO_4$, $0 < \eta_A \leqslant 1$

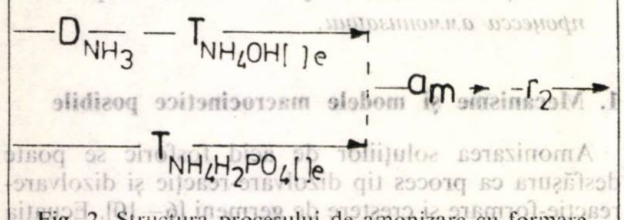


Fig. 2. Structura procesului de amonizare cu formare de $(NH_4)_2HPO_4$, $1 < \eta_A \leqslant 2$

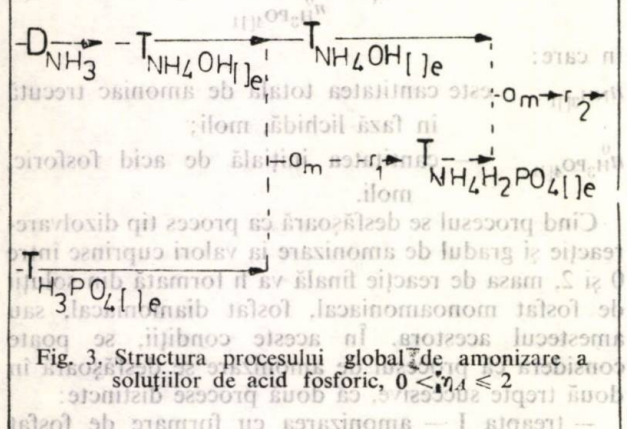


Fig. 3. Structura procesului global de amonizare a soluţiilor de acid fosforic, $0 < \eta_A \leqslant 2$

În majoritatea instalaţiilor industriale, procesul se desfăşoară pînă la grade de amonizare $1 < \eta_A < 2$, ceea ce corespunde la formarea amestecului de fosfat monoamoniacal şi fosfat diamoniacal.

Mecanismele macrocinetice posibile pentru fiecare dintre procesele de amonizare menţionate depind, în primul rînd, de raportul dintre vitezele reacţiilor chimice şi vitezele proceselor care conduc la amestecarea moleculară. Ştiind că reacţiile chimice sînt reacţii ionice şi se desfăşoară cu viteze mari, modelele macrocinetice cele mai probabile vor fi, în conformitate cu structura din figura 3 şi teoria mecanismului macrocinetic [8], următoarele:

— dizolvarea amoniacului; ecuaţia modelului macrocinetic dizolvare amoniac este:

$$\left(-r^d_{NH_3}\right) = K_d \cdot C_{NH_{3[]g}} \quad (5)$$

— transferul acidului fosforic, respectiv al fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă; ecuaţiile modelelor macrocinetice transfer prin faza lichidă sînt:

$$\left(-\bar{r}_{NH_3}\right) = K_{T_{H_3PO_4[]l}} \cdot C_{H_3PO_4[]l} \quad (6)$$

şi:

$$\left(-\bar{r}_{NH_3}\right) = K_{T_{NH_4H_2PO_4[]l}} \cdot C_{NH_4H_2PO_4[]l} \quad (7)$$

2. Modele matematice posibile

La realizarea procesului de amonizare prin barbotarea amoniacului gazos în soluţii de acid fosforic, structura masei de reacţie se prezintă sub forma bulelor de gaz dispersate în faza lichidă. În aceste condiţii, pentru modelarea matematică a procesului se poate face apel la noţiunea de element macrostructural, definită într-o lucrare anterioară [9]. Ecuaţia diferenţială de bilanţ al componentului A_K care

participă la procesul chimic dintr-un element macrostructural cu și fără schimb de masă este următoarea:

$$\frac{dn_{A_K}}{V d\tau} = -\left(-\dot{r}_{A_K}\right) = -\frac{S}{V}\left(-\dot{\bar{r}}_{A_K}\right) \quad (8)$$

în care:

τ este timpul de staționare a elementului macrostructural;

V — volumul elementului macrostructural;

$\left(-r_{A_K}\right)$ — simbolul modelului macrocinetic după care se desfășoară procesul în elementul macrostructural considerat; în cazul desfășurării procesului în elementul macrostructural cu schimb continuu de masă, $\left(-\dot{r}_{A_K}\right) = \text{cst.}$

În cazul studiat, elementul macrostructural poate fi concretizat ca bulă gazoasă de amoniac înconjurată de fază lichidă; pe suprafața bulei au loc reacția și dizolvarea, iar către această suprafață are loc transferul celuilalt component prin faza lichidă. Ecuația diferențială de bilanț de masă al amoniacului are forma:

$$\frac{dn_{NH_3[]g}}{S d\tau} = -\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right) \quad (9)$$

Deoarece:

$$n_{NH_3[]g} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{\rho_{[]g} \cdot \bar{x}_{NH_3[]g}}{M_{NH_3}} \cdot V_{[]g} = \rho^* \cdot V_{[]g} \quad (10)$$

și presupunînd că bula de gaz este de formă sferică, se poate scrie:

$$V_{[]g} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (11)$$

și:

$$S = 4\pi r^2 \quad (12)$$

Înlocuind ecuațiile (10) și (12) în (9), se obține:

$$\frac{dn_{NH_3[]g}}{S d\tau} = \rho^* \cdot \frac{dr}{d\tau} = -\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right) \quad (13)$$

Știind că:

$$\eta_{[]g} = \frac{n^0_{NH_3[]g} - n_{NH_3[]g}}{n^0_{NH_3[]g}} = \frac{R^3 - r^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (14)$$

ecuația (13) devine:

$$\frac{\rho^* \cdot R}{3(1-\eta_{[]g})^{2/3}} \cdot \frac{d\eta_{[]g}}{d\tau} = -\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right) \quad (15)$$

În cazul desfășurării procesului în elementul macrostructural fără schimb de masă, ecuațiile (13) și (15) devin, prin integrare:

$$\tau = -\rho^* \int_R^r \frac{dr}{\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \quad (16)$$

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3} \int_0^{\eta_{[]g}} \frac{d\eta_{[]g}}{(1-\eta_{[]g})^{2/3}\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \quad (17)$$

La desfășurarea procesului în elementul macrostructural cu schimb continuu de masă, prin integrarea ecuațiilor (13) și (15) se obține:

$$\tau = -\frac{\rho^*}{\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \int_R^r dr \quad (18)$$

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \int_0^{\eta_{[]g}} \frac{d\eta_{[]g}}{(1-\eta_{[]g})^{2/3}} \quad (19)$$

În realizarea practică a procesului de amonizare se urmărește, de obicei, evoluția fazei lichide și, deci, gradul de transformare de fază $\eta_{[]g}$ trebuie corelat cu gradul de transformare a unui component în faza lichidă.

Pe baza ecuațiilor de bilanț de masă al procesului global de amonizare, prezentate într-o lucrare anterioară [7], se stabilesc relațiile:

$$\eta_{[]g} = \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{H_3PO_4}, \quad \text{pentru } 0 < \eta_A \leq 1 \quad (20)$$

și:

$$\eta_{[]g} = \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{NH_4H_2PO_4} \quad (\text{pentru } 1 < \eta_A < 2) \quad (21)$$

Considerînd desfășurarea procesului în elementul macrostructural fără schimb de masă și avînd în vedere ecuațiile (20) și (21), ecuația (17) devine, pentru fiecare din cele două trepte de desfășurare a procesului:

— pentru $0 < \eta_A < 1$:

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}} \int_0^{\eta_{H_3PO_4}} \frac{d\eta_{H_3PO_4}}{\left(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \quad (22)$$

— pentru $1 < \eta_A < 2$:

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}_1} \int_0^{\eta_{NH_4H_2PO_4}} \frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{\left[\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 - \eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{2/3}\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \quad (23)$$

La desfășurarea procesului în elementul macrostructural cu schimb continuu de masă, înlocuind ecuațiile (20) și (21) în ecuația (19) se obține:

— pentru $0 < \eta_A < 1$:

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \int_0^{\eta_{H_3PO_4}} \frac{d\eta H_3PO_4}{\left(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}} \quad (24)$$

— pentru $1 < \eta_A < 2$:

$$\tau = -\frac{\rho^* \cdot R}{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}_1\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right)} \int_0^{\eta_{NH_4H_2PO_4}} \frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{\left[\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 - \eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{2/3}} \quad (25)$$

2.1. *Descrierea matematică în condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic dizolvare amoniac în regim izoterm*

Modelul macrocinetic dizolvare amoniac este redat prin ecuația (5), în care $C_{NH3[]g} = 1$, bulele de gaz fiind formate din amoniac pur. Înlocuind ecuația (5) în ecuațiile (22) sau (24) se obțineec uația diferențială a modelului matematic dizolvare amoniac, pentru treapta I de desfășurare a procesului:

$$\frac{3\cdot\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}\cdot K_d}{\rho^*\cdot R}\cdot d\tau = \frac{d\eta_{H_3PO_4}}{\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}-\eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}} \quad (26)$$

Prin integrare, ecuația (26) devine:

$$\tau = \frac{\rho^*\cdot R}{\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}\cdot K_d}\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}-\eta_{H_3PO_4}\right)^{1/3} \quad (27)$$

Pentru treapta a II-a de desfășurare a procesului, cînd $1 < \eta_A < 2$, ecuația diferențială a modelului matematic dizolvare se obține prin înlocuirea ecuației (5) în (23) sau (25) și are forma:

$$\frac{3\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}_{1}\cdot K_d}{\rho^*\cdot R}\cdot d\tau = \frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{\left[\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)_1-\eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{2/3}} \quad (28)$$

Prin integrarea ecuației (28), se obține:

$$\tau = \frac{\rho^*\cdot R}{\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}_{1}\cdot K_d}\left[\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)_1-\eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{1/3} \quad (29)$$

Ecuațiile (26) și (28), respectiv (27 și 29) reprezintă modelul matematic dizolvare amoniac, sub forma ecuațiilor diferențiale și integrate, pentru fiecare din cele două trepte de desfășurare a procesului de amonizare.

Timpul maxim de consum al bulei de gaz va fi dat de ecuațiile:

$$\tau_{max} = \frac{\rho^*\cdot R}{\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}\cdot K_d} \quad (30)$$

respectiv:

$$\tau_{max} = \frac{\rho^*\cdot R}{\left(\dot{x}^{0}_{NH_3}\right)^{1/3}_{1}\cdot K_d} \quad (31)$$

2.2. *Descrierea matematică în condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic transfer acid fosforic prin faza lichidă, regim izoterm*

Forma specifică a ecuației diferențiale de bilanț de masă pentru acidul fosforic este:

$$\frac{dn_{H_3PO_4}}{S\cdot d\tau} = -\left(-\dot{r}_{NH_3}\right) \quad (32)$$

Modelul macrocinetic transfer acid fosforic prin faza lichidă este dat de ecuația (6); prin înlocuire în ecuația (32) se obține:

$$-\frac{dn_{H_3PO_4}}{S\cdot d\tau} = K_{T\,H_3PO_4[]1}\cdot C_{H_3PO_4[]l} \quad (33)$$

Considerînd că procesul are loc fără variație de volum, $\Delta V^* = 0$, și concentrația acidului fosforic în faza lichidă la un moment dat se exprimă prin ecuația:

$$C_{H_3PO_4[]1} = \frac{n_{H_3PO_4[]1}}{V^0_{[]1}} \quad (34)$$

Suprafața de contact S din ecuația (33) reprezintă suprafața bulei la un moment dat; luînd în considerație ecuațiile (12), (14) și (20) suprafața de contact S se va exprima prin ecuațiile:

$$S = 4\pi R^2\left(1-\eta_{[]g}\right)^{2/3} \quad (35)$$

$$S = 4\pi R^2\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\cdot\eta_{H_3PO_3}\right)^{2/3} \quad (36)$$

Înlocuind ecuația de bilanț de masă al acidului fosforic [7]:

$$n_{H_3PO_4} = n^0_{H_3PO_4}\left(1-\eta_{H_3PO_4}\right) \quad (37)$$

și ecuațiile (36) și (34) în ecuația (33) se obține ecuația diferențială a modelului matematic transfer acid fosforic prin faza lichidă:

$$\frac{d\eta_{H_3PO_4}}{\left(1-\eta_{H_3PO_4}\right)\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\cdot\eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}} = \frac{4\pi R^2}{V^0_{[]1}}\cdot K_{T\,H_3PO_4[]1}\cdot d\tau \quad (38)$$

Integrînd ecuația (38) se obține modelul matematic transfer acid fosforic prin fază lichidă sub formă integrată:

$$K_1\tau = \frac{1}{3\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)^2}}\ln\frac{\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\eta_{H_3PO_4}\right)}-\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\eta_{H_3PO_4}\right)^2}+\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\eta_{H_3PO_4}\right)}+\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)}}} - \frac{1}{\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)^2}\sqrt{3}}\,\text{arc tg}\,\frac{2\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\eta_{H_3PO_4}\right)}+\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)}}{\sqrt{3}\cdot\sqrt[3]{\left(1-\frac{1}{\dot{x}^{0}_{NH_3}}\right)}} \quad (39)$$

în care:

$$K_1 = \frac{4\pi R^2}{V^0_{[]1}} \cdot K_{T_{H_3PO_4[]l}} \qquad (40)$$

2.3. *Descrierea matematică în condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic transfer fosfat monoamoniacal prin faza lichidă, regim izoterm*

Ecuația diferențială de bilanț de masă pentru fosfatul monoamoniacal este:

$$\frac{dn_{NH_4H_2PO_4}}{S \cdot d\tau} = -\left(-\dot{\bar{r}}_{NH_3}\right) \qquad (41)$$

în care $(-\dot{\bar{r}}_{NH_3})$ este ecuația modelului macrocinetic transfer fosfat monoamoniacal prin faza lichidă (ecuația 7).

Înlocuind ecuația (7) în (41) se obține:

$$-\frac{dn_{NH_4H_2PO_4}}{S \cdot d\tau} = K_T \cdot C_{NH_4H_2PO_4[]1} \qquad (42)$$

Suprafața de contact se exprimă prin ecuația (35), în care gradul de transformare de fază $\gamma_{[]g}$, în funcție de gradul de transformare a fosfatului monoamoniacal, este redat prin ecuația (21). Se obține:

$$S = 4\pi R^2 \left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{NH_4H_2PO_4}\right)^{2/3} \qquad (43)$$

Considerînd desfășurarea procesului fără variație de volum, $\Delta V^* = 0$, concentrația fosfatului monoamoniacal se exprimă prin relația:

$$C_{NH_4H_2PO_4} = \frac{n_{NH_4H_2PO_4[]l}}{V^0_{[]l}} \qquad (44)$$

Înlocuind ecuația de bilanț de masă a fosfatului monoamoniacal [7] și ecuațiile (43) și (44) în (42) se obține ecuația diferențială a modelului matematic transfer fosfat monoamoniacal prin faza lichidă:

$$\frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{\left(1 - \eta_{NH_4H_2PO_4}\right)\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{NH_4H_2PO_4}\right)^{2/3}} = \frac{4\pi R^2}{V^0_{[]l}} \cdot K_{T\,NH_4H_2PO_4[]1} \cdot d\tau \qquad (45)$$

Prin integrarea ecuației (45) se obține modelul matematic transfer fosfat monoamoniacal prin faza lichidă sub formă integrată:

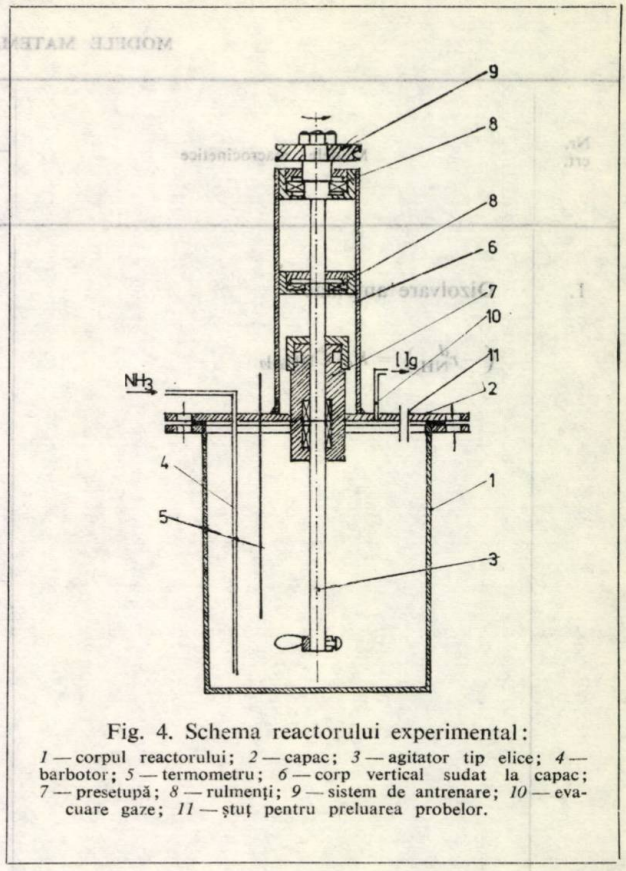


Fig. 4. Schema reactorului experimental:
1 — corpul reactorului; *2* — capac; *3* — agitator tip elice; *4* — barbotor; *5* — termometru; *6* — corp vertical sudat la capac; *7* — presetupă; *8* — rulmenți; *9* — sistem de antrenare; *10* — evacuare gaze; *11* — țuț pentru preluarea probelor.

în care:

$$K'_1 = \frac{4\pi R^2}{V^0_{[]l}} \cdot K_{T\,NH_4H_2PO_4[]1} \qquad (47)$$

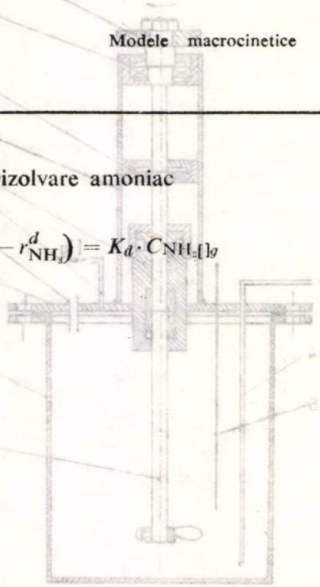
Ecuațiile modelelor matematice pentru procesul global de amonizare a soluțiilor de acid fosforic sînt prezentate în tabelul 1.

3. Cercetarea experimentală

Cercetarea experimentală consacrată cineticii procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic s-a realizat în scopul stabilirii condițiilor în care procesul se desfășoară după fiecare din modelele macrocinetice posibile. S-a utilizat un reactor termostatat, cu barbotare și amestecare mecanică, prezentat în figura 4, ansamblul instalației experimentale fiind prezentat în [7].

$$K'_1\tau = \frac{1}{3\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)^2}} \ln \frac{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}\right)} - \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}\right)^2} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\eta_{FM}\right)} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)}}} - \frac{1}{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)^2} \cdot \sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg} \frac{2\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\eta_{FM}\right)} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)}}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)}} \qquad (46)$$

MODELE MATEMATICE PENTRU PROCESUL DE AMONIZARE A SOLUȚIILOR DE ACID

Nr. crt.	Modele macrocinetice	Ecuația diferențială
1.	Dizolvare amoniac $\left(-r^{d}_{NH_3}\right) = K_d \cdot C_{NH_3[]_g}$ 	1.1 Grad de amonizare, $\eta_A = 0 - 1$ $K_1 \cdot d\tau = -\frac{d\eta_{H_3PO_4}}{\left(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}}$ $K_1 = \frac{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3} K_d}{\rho^* \cdot R}$; $\dot{x}^0_{NH_3} = \frac{n^0_{NH_3}}{n^0_{H_3PO_4}}$
		1.2 Grad de amonizare $\eta_A = 1 - 2$ $K'_1 \cdot d\tau = \frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{\left[\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 - \eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{2/3}}$ $\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 = \frac{n^0_{NH_3}}{n^0_{NH_4H_2PO_4}}$ $K'_1 = \frac{3\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}_1 K_d}{\rho^* \cdot R}$
2.	Modele macrocinetice de transfer	
	2.1. Transfer acid fosforic prin fază lichidă $(-r_{NH_3}) = KT_{H_3PO_4[]_l} \cdot C_{H_3PO_4[]_l}$	$K_1 \cdot d\tau = \frac{d\eta_{H_3PO_4}}{(1-\eta_{H_3PO_4})\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \eta_{H_3PO_4}\right)^{2/3}}$ $K_1 = \frac{K_{T_{H_3PO_4[]_l}} \cdot 4\pi R^2}{V^0_{[]_l}}$; $\dot{x}^0_{NH_3} = \frac{n^0_{NH_3}}{n^0_{H_3PO_4}}$
	2.2. Transfer $NH_4H_2PO_4$ prin faza lichidă $(-r_{NH_3}) = KT_{FM[]_l} \cdot C_{NH_4H_2PO_4}$	$K'_1 \cdot d\tau = \frac{d\eta_{NH_4H_2PO_4}}{(1-\eta_{NH_4H_2PO_4})\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{NH_4H_2PO_4}\right)^{2/3}}$ $K'_1 = \frac{K_{T_{FM[]l}} \cdot 4\pi R^2}{V^0_{[]_l}}$; $\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right) = \frac{n^0_{NH_3}}{n^0_{FM}} = \frac{n^0_{NH_3}}{n^0_{H_3PO_4}}$

lui 1

FOSFORIC CU $\eta_A = 0...2$, CÎND ACESTA SE DESFĂŞOARĂ CA PROCES TIP DIZOLVARE – REACŢIE

MODELE MATEMATICE
Ecuaţia integrală
$\tau = \frac{\rho^* \cdot R}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3} K_d} \left(\dot{x}^0_{NH_3} - \dot{\eta}^0_{H_4PO_4}\right)^{1/3}$ R = raza iniţială a bulei
$\tau = \frac{\rho^* \cdot R}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)^{1/3}_1 K_d} \left[\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 - \eta_{NH_4H_2PO_4}\right]^{1/3}$
$K_1 \cdot \tau = \frac{1}{3\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)^2}} \ln \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \eta_{H_3PO_4}} - \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \eta_{H_3PO_4}\right)^2} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \eta_{H_3PO_4}\right)} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}} - \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)^2_1}} \operatorname{arctg} \frac{2\sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \eta_{H_3PO_4}} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}$
$K'_1 \tau = \frac{1}{3\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)^2}} \ln \frac{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}\right)} - \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}\right)^2} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}\right)} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}}}} - \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}\right)^2}} \operatorname{arctg} \frac{2\sqrt[3]{1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1} \cdot \eta_{FM}} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}}}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1}}}$

Tabelul 2

PROGRAMUL CERCETĂRII EXPERIMENTALE A CINETICII PROCESULUI DE AMONIZARE

Nr. crt.	Temperatura, °C	$\bar{x}^0_{H_3PO_4}$,	$V^0_{\tau NH_3}$, l/h	$d_0 \cdot 10^3$, m	n, rot./min
1	42 60 80	0,2036 0,3060 —	150	5,0	60
2	80	0,2063 0,3060 0,4025	150	5,0	60
3	80	0,3044	150 190 235	5,0	60
4	80	0,3044	150	2,5 5,0 7,5	60
5	80	0,3044	150	5,0	0 60 120 240

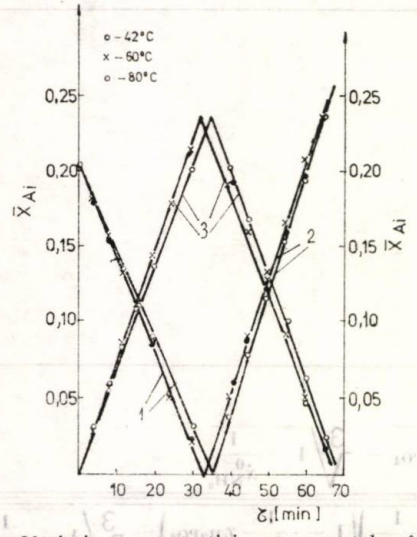


Fig. 5. Variația concentrației componentelor în timp, pentru diferite temperaturi și $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}3060$; $V^0_{\tau NH_3} = 150$ l/h; $n = 60$ rot/min $d_0 = 5$ mm.:
$1 - \bar{x}_{H_3PO_4}$; $2 - \bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$; $3 - \bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$

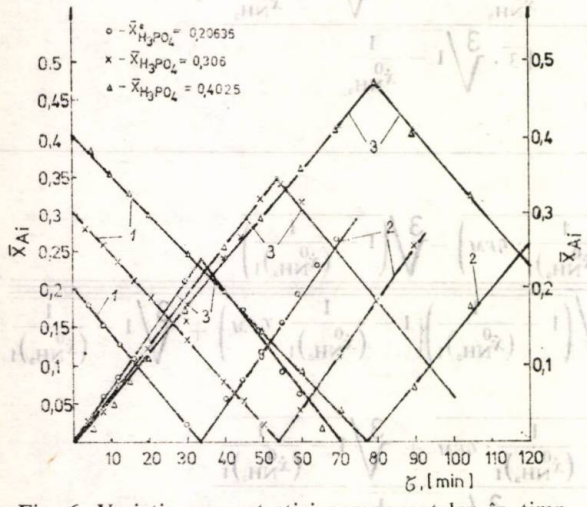


Fig. 6. Variația concentrației componentelor în timp pentru diferite concentrații ale H_3PO_4 și $t = 80°C$, $V^0_{\tau NH_3} = 150$ l/h; $n = 60$ rot/min și $d_0 = 5$ mm.:
$1 - \bar{x}_{H_3PO_4}$; $2 - \bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$; $3 - \bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$

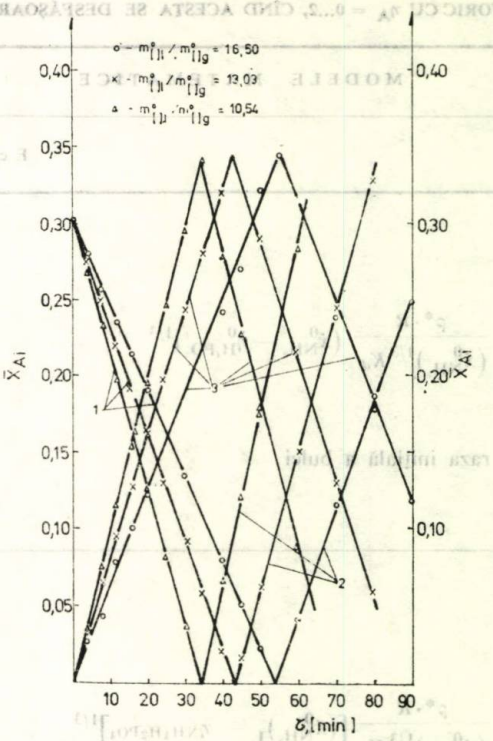


Fig. 7. Variația concentrației componentelor în timp pentru diferite compoziții fazice ale masei de reacție și $t = 80°C$, $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}306$ $n = 60$ rot./min și $d_0 = 5$ mm.:
$1 - \bar{x}_{H_3PO_4}$; $2 - \bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$; $3 - \bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$.

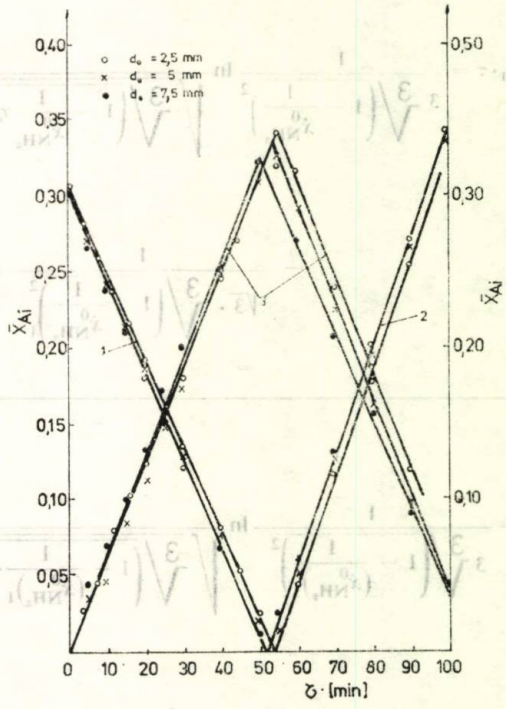


Fig. 8. Variația concentrației componentelor în timp pentru diferite turații ale agitatorului și $t = 80°C$, $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}306$, $V^0_{\tau\ NH_3} = 150$ l/h și $d_0 = 5$ mm.:
$1 - \bar{x}_{H_3PO_4}$; $2 - \bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$; $3 - \bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$

Condiţiile experimentale au fost astfel alese încît să se asigure desfăşurarea procesului după modelele macrocinetice de transformare şi transfer. Principalii factori variaţi în cursul experimentărilor sînt temperatura, compoziţia chimică şi fazică a masei de reacţie iniţiale şi condiţiile hidrodinamice — prin turaţia agitatorului, diametrul orificiului de barbotare şi viteza de curgere a gazului. Domeniul de variaţie a parametrilor în cercetarea experimentală este prezentat în tabelul 2.

Pentru determinarea mărimilor necesare ($\bar{x}_{H_3PO_4}$, $\bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$ şi $\bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$) s-au adoptat metode fizico-chimice de analiză [11], a căror precizie s-a verificat, în prealabil, pe probe de concentraţii prestabilite şi cunoscute. Rezultatele experimentale sînt prezentate sub forma diagramelor cinetice $x_{A_i} - \tau$, care redau variaţia concentraţiei componentelor în timp (fig. 5—9).

Din figurile 5—9 se observă că modificarea temperaturii între 40 şi 80°C nu influenţează semnificativ asupra vitezei procesului global, în timp ce compoziţia chimică şi fazică a masei de reacţie iniţiale, precum şi turaţia agitatorului şi diametrul orificiului de barbotare determină modificări esenţiale ale vitezei.

4. Concluzii

Se elaborează modelele macrocinetice pentru procesul global de amonizare a soluţiilor de acid fosforic, considerînd desfăşurarea lui în două etape, modele care permit evidenţierea formei generale a ecuaţiilor cinetice şi a factorilor care influenţează viteza procesului global, precum şi a metodelor ce trebuie adoptate în cercetarea experimentală, astfel încît datele obţinute să poată fi aplicate la scară industrială.

Pe baza structurii procesului global de amonizare şi a teoriei mecanismului macrocinetic se stabileşte că modelele macrocinetice cele mai probabile sînt dizolvarea amoniacului şi transferul acidului fosforic şi al fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă.

Se elaborează modelele matematice specifice sub forma ecuaţiilor diferenţiale şi integrate.

Se prezintă rezultatele cercetării experimentale a procesului de amonizare a soluţiilor de acid fosforic, pentru un domeniu de variaţie a parametrilor care va permite evidenţierea condiţiilor de valabilitate a modelelor macrocinetice stabilite.

Rezultatele experimentale sînt prezentate sub forma curbelor cinetice $\bar{x}_{Ai} - \tau$ şi pun în evidenţă influenţa parametrilor studiaţi asupra desfăşurării procesului.

Notaţii şi indici

A_K — componentul util
a.m. — proces elementar amestecare moleculară
$C_{A_i[]l}$ — concentraţia componentului A_i în faza lichidă, mol/l
$C_{NH_3[]g}$ — concentraţia amoniacului în faza gazoasă $C_{NH_3[]g} = 1$
D_{NH_3} — procesul elementar de dizolvare a amoniacului
d_0 — diametrul orificiului de barbotare, m
K_d — constanta de dizolvare a amoniacului
$K_{T_{Ai}}$ — constanta de transfer a componentului A_i
m_{NH_3} — masa amoniacului
M_{NH_3} — masa moleculară a amoniacului
n — turaţia agitatorului, rot/min
n_{Ai} — numărului de moli ai componentului A_i
R — raza iniţială a bulei
r — raza bulei la un moment dat
r_1 — reacţia chimică: $NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4$
r_2 — reacţia chimică: $NH_3 + NH_4H_2PO_4 = (NH_4)_2HPO_2$

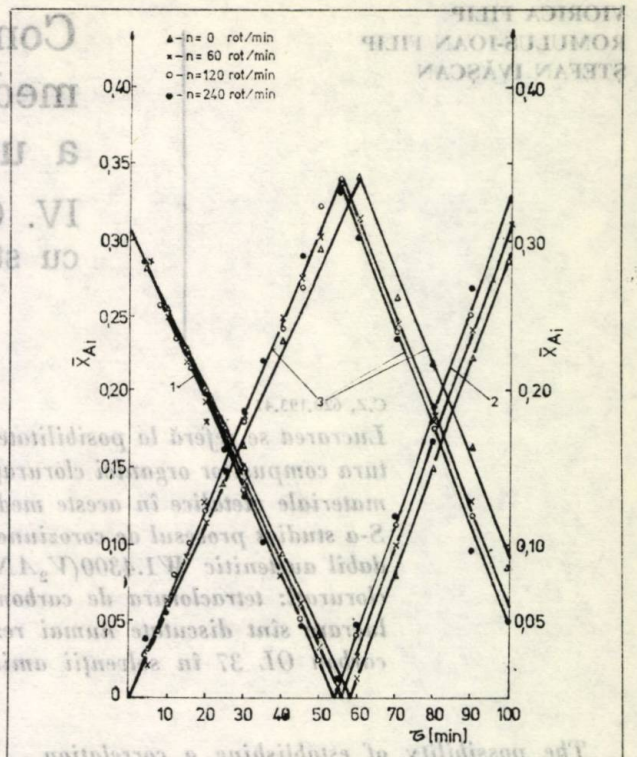


Fig. 9. Variaţia concentraţiei componentelor în timp pentru diferite diametre ale orificiului de barbotare şi $t = 80°C$, $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}306$, $V^0_{\tau NH_3} = 1/h$ şi $n = 60$ rot/min.: $1 - \bar{x}_{H_3PO_4}$; $2 - \bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$; $3 - \bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$

$\left(-\bar{r}_{AK}\right)$, $\left(-r_{AK}\right)$ — simbolul modelului macrocinetic
S — suprafaţa de contact
T_{Ai} — procesul elementar de transfer al componentului A
t — temperatura, °C
$V^0_{[]l}$ — volumul iniţial al fazei lichide
V — volumul elementului macrostructural
$V^0_{\tau NH_3}$ — debit iniţial de fază gazoasă
x_{Ai} — fracţia molară a componentului A_i
$\bar{x}_{Ai}$ — fracţia de masă a componentului A_i
$\dot{x}^0_{NH_3} = n^0_{NH_3}/n^0_{H_3PO_4}$
$\left(\dot{x}^0_{NH_3}\right)_1 = n^0_{NH_3}/n^0_{NH_4H_2PO_4}$
η_{Ai} — gradul de transformare a componentului A_i
$\eta_{[]g}$ — grad de transformare de fază
η_A — grad de amonizare
τ — timp de staţionare, min
τ_{max} — timp maxim de consum al bulei
$\rho_{[]g}$ — densitatea fazei gazoase
[] — indice de fază
^{0} — mărimi iniţiale
fără indice — mărimi finale
l, g — lichid, gaz

Bibliografie

1. KISELNIKOV, V. N. ş.a. Intern. Chem. Eng. **11**, nr. 3, 1971, p. 423
2. VALENTINE, F. H. N. Absorbtion in gaz — liquid dispersions; Some aspects of bubble tehnology E. and Z. N. Spon Ltd. London 1967.
3. LAPINA, L. M. ş.a. J. Prikl. Him., **45**, 1972, nr. 1, p. 6.
4. RANNEY, M. W. Ammonium Phosphates, Noyes Development Corporation, New Jersey, London, 1969
5. OKAZAKI, UJIESHI Brevet Japonia 7005664, febr. 1970 C. A. **72**, 1970, nr. 20, 102281 w
6. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., GRIGORIU, I., HAGIU, C., IFRIM, L. şi LEONTE, C., Inginerie chimică, partea I. Ingineria proceselor chimice, C.D.I.C.P. Bucureşti, 1970, p. 7.
7. HAGIU, C. şi CALISTRU, C. Rev. Chim. **32**, nr. 4, 1981, p. 352.
8. CALISTRU, C, LEONTE, C. Ind. Chem. Belge T32, 1967, p. 409.
9. CALISTRU, C., LEONTE, C. Buletinul Inst. politehnic-Iaşi, XXII (XXVI), fasc. 3-4, secţia II-a, 1976, p. 53
10. CALISTRU, C., LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972, p. 212.
11. HAGIU, C., Teză de doctorat, Inst. politehnic-Iaşi, 1980.

Intrat în redacţie. 23 XII. 1980.

VIORICA FILIP
ROMULUS-IOAN FILIP
ȘTEFAN IVĂȘCAN

Comportarea la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice.

IV. Corelarea procesului de coroziune cu structura solventului

C.Z. 620.193.47

Lucrarea se referă la posibilitatea stabilirii unei corelații între structura compușilor organici cloruraţi și comportarea la coroziune a unor materiale metalice în aceste medii.
S-a studiat procesul de coroziune a oțelului carbon OL 37, oțel inoxidabil austenitic W1.4300(V_2AN) și alamă 40, în solvenții organici cloruraţi: tetraclorura de carbon, tricloretilenă și percloretilenă. În lucrare sînt discutate numai rezultatele privind coroziunea oțelului carbon OL 37 în solvenții amintiți.

The possibility of establishing a correlation between the structure of the organic chlorinated compounds and the behaviour at corrosion of some metallic materials in these compounds is presented. The corrosion process of carbon steel OL37, stainless austenitic steel W1 4300/V_2AN and brass 40 in such chlorinated solvents as carbon tetrachloride, trichlorethylene and perchlorethylene was studied. The paper discusses only the results regarding the corrosion of carbon steel OL37 in the organic chlorinated solvents.

Работа касается возможности установления связи между структурой хлорированных органических соединений и коррозионным поведением некоторых металлических материалов в их присутствии. Изучался процесс коррозии углеродистой стали OL 37, аустенитовой нержавеющей стали W 1.4300(V_2AN) и латуни 40 в хлорированных органических растворителях: четыреххлористый углерод, трихлорэтилен и перхлорэтилен. В работе обсуждаются результаты по коррозии только углеродистой стали OL37 в названных растворителях.

Procesul global de coroziune în solvenți organici cloruraţi cuprinde, ca fază inițială, procesul de formare în volumul solventului a unor produse agresive, ca urmare a reacțiilor de hidroliză, oxidare și combinare de produse, determinate de prezența apei [1]. Solvenții studiați, tetraclorura de carbon (TETRA) și percloretilena (PER) la *p*H neutru, în absența aerului, apei și luminii, au reactivitate scăzută [2, 3]. În prezența aerului, a umidității, a radiațiilor ultraviolete și a temperaturii, acești solvenți se descompun cu formare de acid clorhidric, fosgen, oxid de carbon, conform reacțiilor [2, 4]:

$$CCl_4 \xrightarrow{H_2O} COCl_2 + 2HCl \quad (1)$$

$$CCl_4 \xrightarrow{H_2O\ exces} CO_2 + 4HCl \quad (2)$$

$$\begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{raze UV}]{O_2\ aer} \begin{matrix} ClHC \\ | \\ Cl_2C \end{matrix} \!\!>\!\! O-O \ (a) + \begin{matrix} Cl_2C-O \\ | \quad | \\ ClH-C-O \end{matrix} \ (b) \quad (3)$$

Dr. ing. VIORICA FILIP, ing. ROMULUS IOAN FILIP și dr. ing. ȘTEFAN IVĂȘCAN, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

$$\begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix} \xrightarrow{O_2\ (aer)} \begin{matrix} Cl_2-C \\ | \quad\quad | \\ Cl_2-C \end{matrix} \!\!>\!\! O-O \ (a) + \begin{matrix} Cl_2-C-O \\ | \quad | \\ Cl_2-C-O \end{matrix} \ (b) \quad (4)$$

Compușii (3a), (3b), (4a), (4b) sînt instabili. Compusul (3a) se descompune cu formare de clorură de dicloracetil $Cl_2CHCOOCl$, iar compusul (3b), cu formare de fosgen, oxid de carbon și acid clorhidric. Compușii (4a) și (4b) se descompun conform reacțiilor:

$$\begin{matrix} Cl_2-C \\ | \quad\quad | \\ Cl_2-C \end{matrix} \!\!>\!\! O=O \longrightarrow Cl_3-C \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ \\ Cl \end{matrix} + CO \quad (5)$$

$$\begin{matrix} Cl_2-C-O \\ | \quad\quad | \\ Cl_2-C-O \end{matrix} \longrightarrow 2\,COCl_2 \quad (6)$$

Procesul de coroziune continuă după un mecanism electrochimic prin transfer de sarcină între agentul agresiv și materialul care se corodează [5—9]. Reacția globală a procesului constă în formarea ionilor solvatați după reacția [10, 11]:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^- \quad (7)$$

sau a unor compuşi solizi de forma:

$$Me + nX^- \rightarrow MeX_n + ne^- \quad (8)$$

în care: X^- reprezintă ion de halogen, grupări organice acide ş.a.

Concomitent se desfăşoară şi reacţia de reducere a protonilor solvataţi la hidrogen, conform reacţiei:

$$H^+ + e^- \rightarrow 1/2\, H_2 \quad (9)$$

sau de reducere a ionilor metalici aflaţi în stare superioară de valenţă.

În această lucrare autorii îşi propun să analizeze unele aspecte privind posibilitatea de corelare a structurii solvenţilor organici cloruraţi studiaţi: tetraclorură de carbon (TETRA), tricloretilenă (TRI), percloretilenă (PER), cu modul de comportare în procesul de coroziune. În acest scop, pentru a găsi o caracteristică comună a structurii solvenţilor organici cloruraţi care să constituie factor de referinţă, s-a studiat o serie de proprietăţi fizice considerate importante pentru comportarea în procesul de coroziune. În tabelul 1 se dau valorile principalelor proprietăţi fizice pentru o serie de solvenţi organici cloruraţi [12, 13]. Deoarece în procesul de coroziune un rol important îl joacă ionul de halogen [Cl^-], proprietăţile fizice s-au prelucrat în funcţie de numărul de atomi de clor din moleculă (fig. 1). S-a ajuns astfel să se stabilească că proprietăţile fizice ale solvenţilor organici cloruraţi sînt funcţie de numărul atomilor de clor din moleculă, precum şi de existenţa legăturii duble dintre atomii de carbon. Plecînd de la această ipoteză, o serie de date prezentate în lucrările anterioare [1, 14, 15] s-au prelucrat luînd în considerare numărul atomilor de clor şi existenţa legăturii duble.

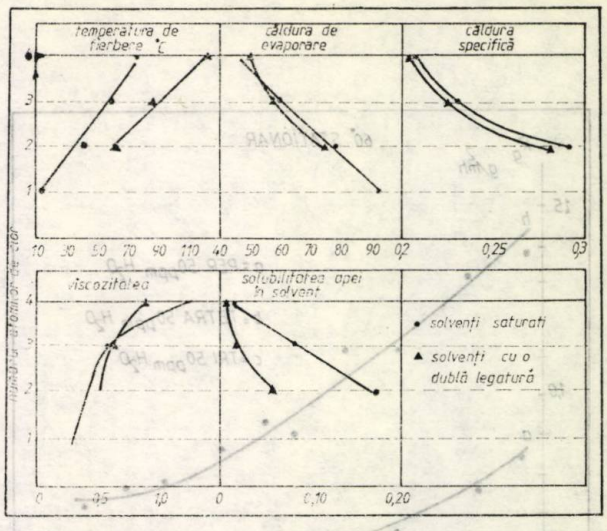


Fig. 1. Corelarea proprietăţilor fizice ale solvenţilor cu numărul atomilor de clor din moleculă.

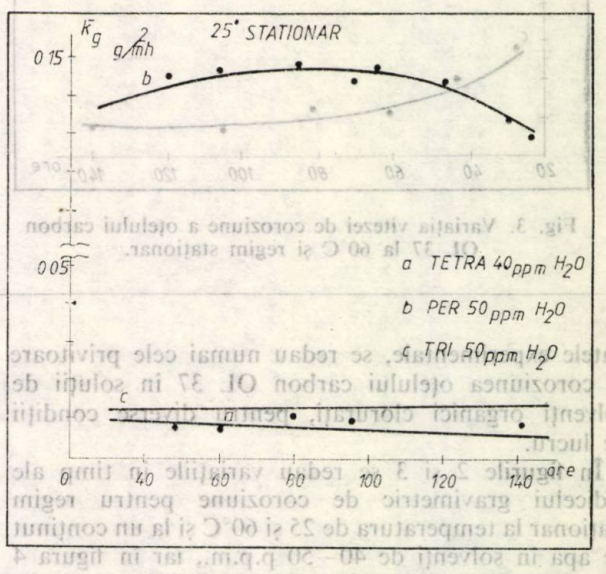


Fig. 2. Variaţia vitezei de coroziune a oţelului carbon OL 37 la 25°C şi regim staţionar.

Prezentarea şi interpretarea datelor experimentale

Datele experimentale au fost obţinute studiind procesul de coroziune a oţelului carbon OL 37, oţelului inoxidabil austenitic Wl.4300 [V_2AN] şi alamei 40, în TETRA, TRI şi PER. Condiţiile experimentale, compoziţia chimică a mediilor de lucru şi a materialelor testate, precum şi metodele de investigare sînt prezentate într-o lucrare anterioară [14]. Din

Tabelul 1

PROPRIETĂŢI FIZICE ALE SOLVENŢILOR ORGANICI CLORURAŢI

Proprietatea unitatea de măsură	Solvenţi saturaţi				Solvenţi nesaturaţi		
	C_2H_5—Cl	CH_2—Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	CHCl=CHCl	$CHCl=CCl_2$	$CCl_2=CCl_2$
Temperatura de fierbere, °C la 760 mm col Hg	12,4	40,4	61,3	76,7	60,2	86,7	121,2
Căldura latentă de evaporare, cal/g	91,5	78,7	59,0	46,56	74,5	57,2	50,0
Căldura specifică, cal/°C, g, lichid	—	0,288	0,234	0,207	0,281	0,225	0,205
Viscozitatea, cP la 15°C	0,292	0,449	0,596	1,329	0,516	0,580	0,932
Solubilitatea apei în solvent la 25°C, g apă/100 g solvent	—	0,170	0,080	0,0130	0,55	0,0133	0,008

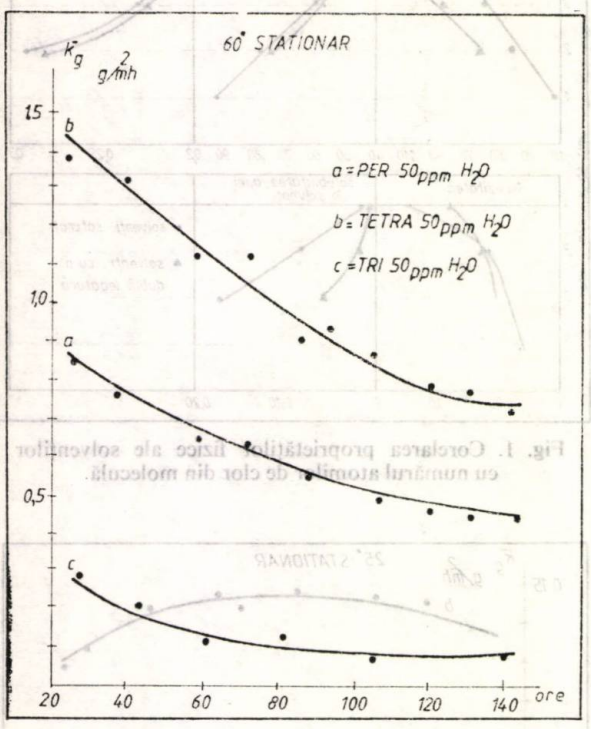


Fig. 3. Variaţia vitezei de coroziune a oţelului carbon OL 37 la 60°C şi regim staţionar.

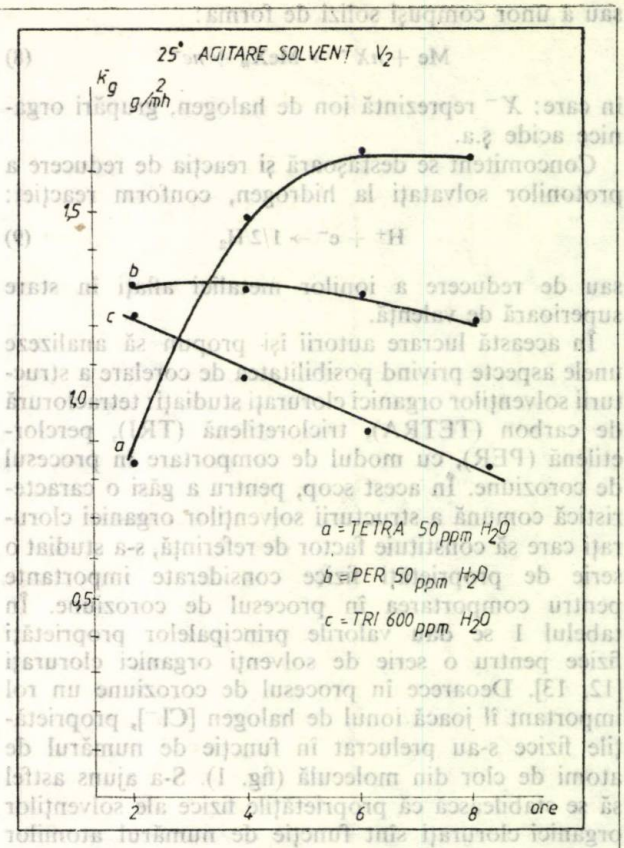


Fig. 4. Variaţia vitezei de coroziune a oţelului carbon OL 37 la 25°C şi agitare solvent.

datele experimentale, se redau numai cele privitoare la coroziunea oţelului carbon OL 37 în soluţii de solvenţi organici cloruraţi, pentru diverse condiţii de lucru.

În figurile 2 şi 3 se redau variaţiile în timp ale indicelui gravimetric de coroziune pentru regim staţionar la temperatura de 25 şi 60°C şi la un conţinut de apă în solvenţi de 40—50 p.p.m., iar în figura 4 se modifică condiţiile hidrodinamice pentru temperatura de 25°C.

Corelarea şi interpretarea rezultatelor experimentale se va efectua luînd ca bază de comparaţie PER, care este cel mai stabil produs dintre derivaţii cloruraţi ai etenei. Diferenţele structurale dintre solvenţi care au fost luate în considerare sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DIFERENŢE STRUCTURALE ÎNTRE SOLVENŢI

Solventul	Numărul atomilor de carbon	Numărul atomilor de clor	Observaţii
PER	2	4	nesaturat
TRI	2	3	nesaturat
TETRA	1	4	saturat

Pentru corelarea structurii solvenţilor cu valorile indicelui gravimetric de coroziune, în tabelul 3 se redau succint concluziile rezultate din analiza figurilor 2 şi 4.

Tabelul 3

CORELAREA INDICELUI GRAVIMETRIC DE COROZIUNE $\bar{k}_G$ CU STRUCTURA SOLVENTULUI

Diferenţa de structură	Corelarea indicilor gravimetrici de coroziune kg		
	fig. 2	fig. 3	fig. 4
Solvent nesaturat cu un atom de clor în minus	TRI < PER	TRI < PER	TRI < PER
Solvent nesaturat cu un atom de clor în minus faţă de solventul saturat	TRI ⩾ TETRA	TRI < TETRA	TRI < TETRA
Acelaşi număr de atomi de clor solvent saturat şi nesaturat	TETRA < PER	TETRA > PER	TETRA > PER

Se constată faptul că pentru solvenţii studiaţi, în cazul solvenţilor nesaturaţi, lipsa unui atom de clor din moleculă determină micşorarea valorii vitezei de coroziune, chiar dacă umiditatea solventului cu mai puţini atomi de clor este de circa 10—12 ori mai mare (TRI comparativ cu PER). Aceeaşi concluzie este valabilă şi în cazul în care solventul cu un atom de clor în plus este saturat (TRI comparativ cu TETRA).

Pentru solvenţii saturaţi şi nesaturaţi cu acelaşi număr de atomi de clor în moleculă, viteza de coroziune este mai mică în cazul solventului saturat (TETRA comparativ cu PER). Modificarea temperaturii şi a condiţiilor hidrodinamice determină creşterea vitezei de coroziune pentru solventul saturat. Acest comportament poate fi corelat şi cu solubilitatea apei în solvent, care este mai mare în TETRA decît în PER (tabelul 1) şi cei doi factori, temperatura şi condiţiile hidrodinamice, determină, în general, creşterea solubilităţii, ceea ce poate favoriza şi desfăşurarea cu viteze mai mari a reacţiilor (1) şi (2), în detrimentul reacţiilor (4), (5), şi (6). Apar astfel compuşi chimici care favorizează desfăşurarea reacţiilor procesului de coroziune reprezentat prin reacţia (8).

Concluzii

Valorile datelor experimentale obţinute prin studierea procesului de coroziune a unor materiale metalice în solvenţi organici cloruraţi se corelează cu structura solvenţilor, luîndu-se în considerare numărul atomilor de clor din moleculă. Pentru coroziunea oţelului carbon OL 37 în TETRA, TRI şi PER se pot stabili următoarele concluzii generale:

1. Proprietăţile fizice ale solvenţilor organici cloruraţi sînt funcţie de numărul atomilor de halogen din moleculă şi de caracterul saturat sau nesaturat al solventului.

2. Indicele gravimetric de coroziune scade cu scăderea conţinutului de clor din moleculă.

3. Pentru acelaşi număr de atomi de clor din moleculă, indicele gravimetric de coroziune este mai mic la solvenţii saturaţi, însă modificarea condiţiilor hidrodinamice şi creşterea temperaturii măresc viteza de coroziune.

4. Pentru solvenţii studiaţi (TETRA, PER şi TRI) există o legătură între structura solventului şi comportarea în procesul de coroziune.

Bibliografie

1. IVĂŞCAN, S., FILIP, V. şi FILIP, R. I. Rev. Chim., 32, nr. 2, 1981, p. 156.
2. KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Tech. second edit. New-York, 5, 1967, p. 86
3. DRIMUŞ, I., STOICA, R., şi SPILIADIS, A. Procese fundamentale în industria organică de sinteză, Ed. tehnică, Bucureşti 1962, p. 67, 105,
4. KIRK OTHMER. Encyclopedia of Chemical Tech. second edit. New-York, 11, 1967, p. 317
5. HEITZ, E. Werkstoffe und Korrosion, 21, nr. 5, 1970, p. 360.
6. HEITZ, E. şi HUCOVIC, M. Werkstoffe und Korrosion, 16, 1965, p. 594.
7. GRIGORIEV, V. V. EKILIN, V. V. Zaşcita Metallov, 9, nr. 5, 1973 p. 594.
8. HEITZ, E. şi MEYSENBURG, C., N. Werkstoffe und Korrosion, 16, 1965, p. 578.
9. HERTZ E. Advancns in corrosion science and technology. Edited by M.G. Fontana, Plenum Press 4, 1974, p. 150.
10. HAGYMAŞ, G., FIROIU, C. şi RADOVICI, O. Coroziunea şi protectia metalelor. Ed. tehnică Bucureşti 1963, p. 46.
11. BOCKRIS, Y.O.M. Modern Aspects of Electrochemistry. 2,. A.K.N. Reddy London, 1970, p. 1267.
12. NENIŢESCU, C. D. şi IOAN, V. Manualul inginerului chimist, I. Ed. tehnică, Bucureşti, 1951.
13. RAŞEEV, O. S. şi ISTRATI, I. Constante fizice principale ale hidrocarburilor şi ale unor compuşi organici. Ed. tehnică, Bucureşti, 3, 1964
14. IVĂŞCAN, S., FILIP, V. şi FILIP, R. I. Rev. Chim. 32, nr. 1, 1981, p. 48.
15. IVĂŞCAN, S., FILIP, V. şi FILIP R. I. Rev. Chim., 32, nr. 9, 1981, p. 893.

Intrat în redacţie: 1. IV. 1982

brevete

REACTOR PENTRU OBŢINEREA 1,2-DIAMINELOR LINIARE ŞI HETEROCICLICE

Brevet R.S.R. nr. 74241

Invenţia se referă la un reactor de obţinere concomitentă şi dirijată a 1,2 — diaminelor alifatice şi a aminelor heterociclice cu 6 atomi în ciclu.

Reactorul conform invenţiei este alcătuit dintr-un corp cilindric prevăzut în interior cu un fascicul de ţevi pentru circulaţia agentului lichid de termostatare şi este legat în circuit cu o pompă şi un schimbător de căldură: pentru alimentarea şi evacuarea reactanţilor, reactorul este prevăzut cu guri de admisie şi evacuare, care comunică direct cu spaţiul intertubular.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— se pune la dispoziţia industriei respective, un reactor compact prevăzut cu o secţiune mare de trecere a reactanţilor, ceea ce asigură productivitate mărită;

— reactorul poate lucra într-o gamă largă de parametri de presiune şi temperatură, parametri care pot fi controlaţi şi reglaţi cu uşurinţă şi precizie;

— lucrîndu-se la anumite valori de raport molar şi temperatură, reactorul funcţionează în regim autoterm, ceea ce conduce la o economie de energie termică.

Dosar nr. 93110 Int. Cl²: CO7C87/14,
Data înregistrării: 06.02. 1978 BO1J8/00
Data publicării: 30.05, 1980 Titular: Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea.

RADU POPESCU
ALEXANDRU PANOVICI
FREDERICA POP
GEORGETA CSOMONTANYI

Studiul impurificatorilor organici conținuți în apele reziduale de la fabricarea stirenului

C.Z. 547.538.141:628.543

În vederea recuperării substanțelor organice utile din apele rezultate la fabricarea stirenului prin deshidratarea metilfenilcarbinolului, s-a făcut un studiu al solubilității în apă a acestor substanțe (stiren, acetofenonă și metilfenilcarbinol). S-au realizat compoziții variabile a fazei organice care a fost contactată cu apă în rapoarte diferite. Scopul lucrării a fost acela de a crește nivelul de recuperare a substanțelor organice, în vederea îmbunătățirii indicatorilor economici ai tehnologiei și de a contribui la diminuarea poluării mediului.

With a view to recover the organic useful substances from waste waters resulting from the manufacturing of styrene by methylphenyl carbinol dehydration, a study on the solubility in water of the above mentioned substances (styrene, acetophenone and methylphenylcarbinol) was carried out. Variable compositions of the organic phase were obtained by contacting it with water in different rations. The study was meant to increase the level of organic substances recovery in order to improve the economic aspects of the technology and to contribute to the reduction of pollution.

С целью рекуперации полезных органических веществ из сточных вод производства стирола дегидратацией метилфенилкарбинола была изучена растворимость этих веществ (стирол, ацетофенон, метилфенилкарбинол). Создавались различные составы органической фазы которая контактировалась с водой в разных соотношениях. Цель работы заключалась в повышении степени рекуперации органических веществ для улучшения экономических показателей технологии и в понижении степени загрязнения окружающей среды.

În procesul de fabricare a stirenului prin procedeul modern de obținere concomitentă a propenoxidului, rezultă, la faza de deshidratare a metilfenilcarbinolului, o fază apoasă cu încărcare organică, care impune aplicarea unor procedee de epurare a acesteia.

În acest studiu se urmărește, pe de o parte, identificarea și dozarea componenților ce alcătuiesc încărcarea organică, iar pe de altă parte evidențierea unor posibilități de extragere a acestor compuși organici atît în scopul reutilizării lor în proces, cît și al diminuării poluării mediului.

Pentru determinarea etilbenzenului, stirenului, acetofenonei și metilfenilcarbinolului în apele care au făcut obiectul studiului, s-a elaborat o metodă cromatografică de analiză. Utilizîndu-se un cromatograf Perkin Elmer prevăzut cu detectori de ionizare în flacără și sistem de programare a temperaturii și lucrînd în condițiile arătate în tabelul 1, s-a obținut o separare bună a componenților, așa cum se poate vedea în figura 1.

Pentru etalonarea aparatului s-au folosit substanțe cu puritate de peste 99,8% și s-au trasat curbe de calibrare utilizînd mai multe serii de etalonare, în care concentrația componenților a variat între 10 p.p.m. și 10%.

În continuare, au fost contactate cu apă în diverse proporții amestecuri organice de diferite compoziții sau componenți puri, în scopul urmăririi solubilității în apă a indivizilor, al variației solubilității în funcție de raportul componenților în faza organică sau de raportul fază organică—fază apoasă, precum și al extragerii din faza apoasă a substanțelor organice. Au fost analizate o serie de ape de reacție obținute în diferite condiții de lucru, care au confirmat rezultatele obținute cu ajutorul amestecurilor sintetice.

În tabelele 2—6 sînt cuprinse datele analizelor efectuate.

Discutarea rezultatelor

La un amestec binar format din componenți cu solubilități foarte diferite, distribuția compușilor organici în apă este în funcție de raportul molar al componenților în faza organică (tabelul 2).

Probele *1* și *2*, diferind prin concentrația de metilfenilcarbinol din faza organică, prezintă solubilități

Ing. RADU POPESCU, ing. ALEXANDRU PANOVICI, ing. FREDERICA POP și ing. GEORGETA CSOMONTANYI, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

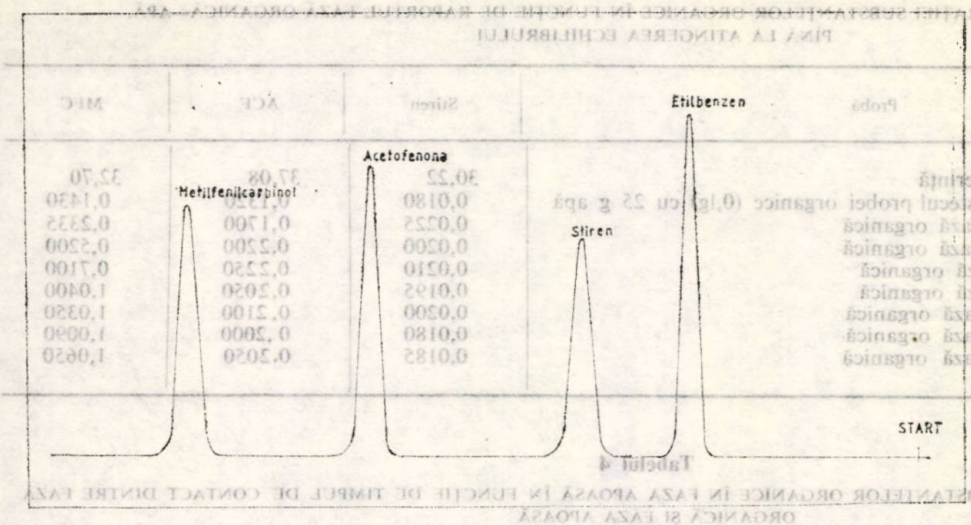


Fig. 1. Separarea componenților din amestec în condițiile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIȚIILE STABILITE PENTRU EFECTUAREA ANALIZELOR CROMATOGRAFICE

Caracteristicile coloanei cromatografice	Condiții de lucru
Coloana cromatografică	tub de sticlă
Lungimea coloanei	150 cm
Diametrul interior	5 mm
Suportul cromatografic	kiselgur cu granulația 60—80 mesh
Faza staționară	dietilenglicoladipat depus în proporție de 20% și acid fosforic depus în proporț e de 3,5% pe suport
Gaz purtător	azot
Debitul gazului purtător	25 cm^3/min
Temperatura	regim izoterm timp de 14 min., la 80°C, apoi programare cu 20°/min pînă la 130° și din nou izoterm
Volumul probei	3 µl, măsurat cu ajutorul unei seringi Hamilton de 10 µl prevăzută cu adaptor Chaney

Tabelul 2

SOLUBILITATEA STIRENULUI, ACETOFENONEI ȘI METILFENILCARBINOLULUI ÎN APĂ ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA LOR ÎN FAZA ORGANICĂ

Nr. crt.	Probă	Stiren	ACF	MFC
1	Amestec apă-fază organică (80% stiren + 20% MFC), raport 10:1	0,0275	—	07727
2	Amestec apă-fază organică (30% stiren + 70% MFC), raport 10:1	0,0210	—	1,5850
3	Amestec apă-fază organică (80% stiren + 20% ACF), raport 10:1	0,0200	0,1100	—
4	Amestec apă-fază organică (30% stiren + 70% ACF), raport 10:1	0,0185	0,4412	—
5	Amestec apă-fază organică (15% ACF + 85% MFC), raport 10:1	—	0,2017	1,6320
6	Amestec apă-fază organică (50% ACF + 50% MFC), raport 10:1	—	0,4255	1,1145
7	Amestec apă-fază organică (85% ACF + 15% MFC), raport 10:1	—	0,5714	0,5102

diferite ale componenților organici în apă, și anume: metilfenilcarbinolul atinge valoarea solubilității individuale menționate în literatură [1] în proba *2* (15 g/l), iar stirenul se regăsește în faza apoasă la nivelul solubilității date în literatură.

Probele 3 și 4 confirmă ipoteza făcută, în sensul că odată cu creșterea concentrației de acetofenonă în amestecul organic contactat cu apa, crește solubilitatea acesteia în faza apoasă — proba 4 față de 3 — în timp ce stirenul se menține la nivelul-limită al solubilității date în literatură.

În cazul unui amestec organic de compuși cu solubilități apropiate (ACF-MFC), solubilitatea acestora în apă este, de asemenea, în funcție de raportul concentrațiilor lor în faza organică (probele 5—7), astfel, cînd în faza organică predomină MFC, concentrația sa în apă este maximă. ACF se comportă similar (proba 7).

Tabelul 3

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI SUBSTANȚELOR ORGANICE ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL FAZĂ ORGANICĂ—APĂ. PÎNĂ LA ATINGEREA ECHILIBRULUI

Nr. crt.	Probă	Stiren	ACF	MFC
1	Proba organică de referință	30,22	37,08	32,70
2	Faza apoasă de la amestecul probei organice (0,lg) cu 25 g apă	0,0180	0,1320	0,1430
3	Idem, utilizînd 0,2 g fază organică	0,0225	0,1700	0,2335
4	Idem, utilizînd 0,5 g fază organică	0,0200	0,2200	0,5200
5	Idem, utilizînd 1 g fază organică	0,0210	0,2250	0,7100
6	Idem, utilizînd 5 g fază organică	0,0195	0,2050	1,0400
7	Idem, utilizînd 10 g fază organică	0,0200	0,2100	1,0350
8	Idem, utilizînd 20 g fază organică	0,0180	0,2000	1,0090
9	Idem, utilizînd 30 g fază organică	0,0185	0,2050	1,0650

Tabelul 4

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI SUBSTANȚELOR ORGANICE ÎN FAZA APOASĂ ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CONTACT DINTRE FAZA ORGANICĂ ȘI FAZA APOASĂ

Proba	Stiren	ACF	MFC
Compoziția fazei organice	30,22	37,08	32,70
Analiza fazei apoase (s-au contactat 25 g fază organică cu 25 g apă), după:			
— 1 oră	0,0155	0,2000	1,0200
— 6 ore	0,0135	0,2000	1,0700
— 18 ore	0,0145	0,2055	1,0800
— 24 ore	0,0135	0,2250	1,0400
— 44 ore	0,0150	0,2150	1,0750

Tabelul 5

CONCENTRAȚIA COMPONENȚILOR ÎN FAZELE APOASE PROVENITE DE LA PROBELE DE CATALIZAT OBȚINUTE ÎN CONDIȚII DIFERITE DE LUCRU

Proba	Etilbenzen	Stiren	ACF	MFC
Proba A — faza organică	1,79	88,46	6,74	3,01
— faza apoasă	—	0,0225	0,0345	0,4100
Proba B — faza organică	1,94	76,78	1,06	20,20
— faza apoasă	—	0,0210	0,0110	1,3050
Proba C — faza organică	1,60	62,92	22,74	12,74
— faza apoasă	—	0,0205	0,1380	0,8450
Proba D — faza organică	1,31	37,08	23,72	37,89
— faza apoasă	—	0,0054	0,1505	1,4100
Proba E — faza organică	1,15	22,42	22,34	54,09
— faza apoasă	—	0,0020	0,1450	1,5400

Tabelul 6

INFLUENȚA ADAOSULUI DE HIDROCARBURĂ LA SOLUȚIILE DE APĂ ALE ACETOFENONEI ȘI METILFENILCARBINOLULUI

Proba	Etilbenzen	Stiren	ACF	MFC
Proba 5 din tabelul 2	—	—	0,2017	1,6320
5S (5g probă 5 contactată cu 1g stiren)	—	0,0232	0,0445	0,7906
5E (5g probă 5 contactată cu 1g etilbenzen)	0,0152	—	0,0614	0,9218
Proba 6 din tabelul 2	—	—	0,4255	1,1145
6S-5 (25g probă 6 contactată cu 5g stiren)	—	0,0157	0,0848	0,7279
6S-1 (25g probă 6 contactată cu 1g stiren)	—	0,0109	0,2561	1,1652
Proba 7 din tabelul 2	—	—	0,5714	0,5102
7S (5g probă 7 contactată cu 1g stiren)	—	0,0213	0,1618	0,3727
7E (5g probă 7 contactată cu 1g etilbenzen)	0,0155	—	0,2418	0,4312

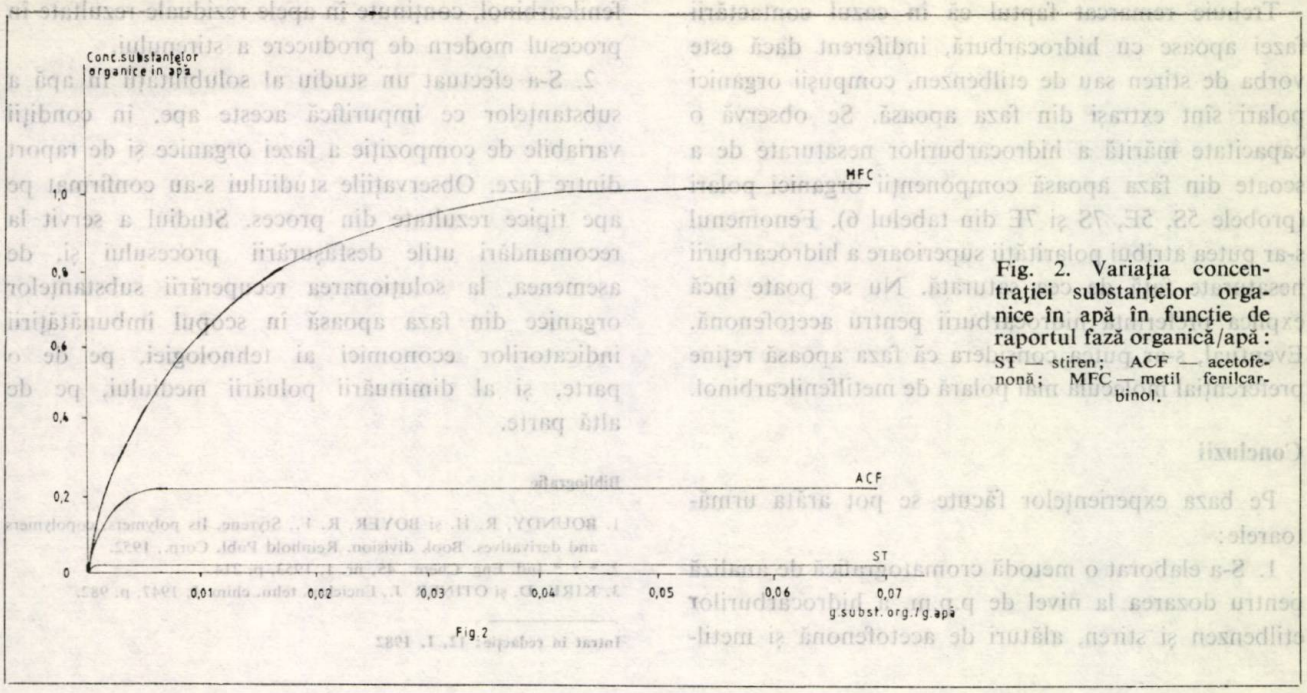


Fig. 2. Variația concentrației substanțelor organice în apă în funcție de raportul fază organică/apă: ST — stiren; ACF — acetofenonă; MFC — metil fenilcarbinol.

Rezultatele menționate se referă la probe în care s-a stabilizat echilibrul componenților între faza apoasă și cea organică. S-a constatat că pentru aceasta este necesar ca raportul în greutate între faza organică și faza apoasă să fie mai mare decît cel teoretic pentru fiecare component la limita lui de solubilitate (1:70 pentru MFC și 1:200 pentru ACF). Acest lucru este ilustrat de valorile din tabelul 3 și figura 2. Raportul ACF/apă în probele 3 și 4 este de 1:500 și, respectiv, 1:150, deci raportul optim este atins între aceste probe.

În legătură cu durata de contactare a celor două faze, s-a constatat că echilibrul se stabilește în maximum 60 min, după care compoziția, atît în faza organică, cît și în faza apoasă, rămîne neschimbată (tabelul 4). Temperatura s-a menținut la 22 $\pm$2°C.

În cazul unui amestec de reacție tipic, provenit de la deshidratare, în care raportul între faza apoasă și faza organică este de circa 1:5, contactarea fazelor făcîndu-se la temperatura ambiantă și la o durată de maximum o oră (în separatorul de faze), este de așteptat ca faza apoasă să conțină o încărcare organică în funcție de compoziția fazei organice.

Analizînd amestecurile de catalizat de la deshidratare — apă de reacție — obținute în condiții diferite, ca urmare faza organică avînd conținuturi variabile de stiren, acetofenonă și metilfenilcarbinol, se constată următoarele:

1. Catalizatelor conținînd predominant stirenul (probele *A* și *B* tabelul 5) le corespund ape de reacție cu o încărcare de stiren la limita de solubilitate (~0,22 g/l); în aceleași probe conținutul de acetofenonă fiind neglijabil, acest compus se regăsește în apa de reacție în cantități infime (sub 400 p.p.m.); metilfenilcarbinolul, deși componentul cel mai solubil, datorită faptului că este în cantități mici în faza organică (sub 5%) se regăsește în faza apoasă în concentrații mult sub valoarea din literatură [2, 3].

2. Catalizatelor cu randamente mici de stiren, respectiv conținînd în proporție mare metilfenilcarbinol nereacționat, le corespund ape de reacție cu încărcare mult mai mare în substanțe organice predominînd metilfenilcarbinolul, a cărui concentrație se apropie de valoarea din literatură. Stirenul în aceste probe are o concentrație cu atît mai mică cu cît concentrația în faza organică este mai diminuată, iar acetofenona reprezentată în faza organică printr-o concentrație de circa 23% se găsește în faza apoasă în concentrații de 1,4—1,5 g/l, deci de circa trei ori sub valoarea solubilității date în literatură.

Față de cele constatate se poate afirma că încărcarea organică a apelor de reacție de la deshidratare variază în funcție de performanțele cu care se desfășoară reacția. Astfel, la o transformare corespunzătoare, conținutul în substanțe organice nu depășește 2 g/l, în vreme ce la o conversie necorespunzătoare, cînd în faza organică predomină produsul nereacționat, încărcarea apei de reacție cu substanțe organice poate crește de circa 10 ori (peste 15 g/l).

În cazul contactării unei faze apoase ce conține doi componenți solubili, acetofenona și metilfenilcarbinolul, în concentrațiile arătate pentru proba 5 în tabelul 2, prin contactarea cu o fază organică ce conține stiren, respectiv etilbenzen (componenți mult mai puțin solubili în apă), se petrece un fenomen ce constă în aceea că hidrocarbura din faza organică trece în faza apoasă pînă la concentrația menționată în literatură, în timp ce componenții solubili în faza apoasă (acetofenona și metilfenilcarbinolul) părăsesc faza apoasă, concentrația lor diminuîndu-se. Raportul fază apoasă/hidrocarbură a fost de 5:1 (probele 5S și 5E din tabelul 6).

Capacitatea de dislocuire de către hidrocarbură (etilenbenzen sau stiren) a compușilor organici din faza apoasă, este în funcție de raportul dintre faze. La un raport de 5:1 fază apoasă/fază organică, concentrația compușilor organici în faza apoasă este mai mică decît în cazul unui raport de contactare de 25:1. Acest lucru este ilustrat în tabelul 6 cu ajutorul probelor 6S-5 și 6S-1, care provin din contactarea probei 6 (tabelul 2) cu stiren în diferite proporții.

Trebuie remarcat faptul că în cazul contactării fazei apoase cu hidrocarbură, indiferent dacă este vorba de stiren sau de etilbenzen, compușii organici polari sînt extrași din faza apoasă. Se observă o capacitate mărită a hidrocarburilor nesaturate de a scoate din faza apoasă componenții organici polari (probele 5S, 5E, 7S și 7E din tabelul 6). Fenomenul s-ar putea atribui polarității superioare a hidrocarburii nesaturate față de cea saturată. Nu se poate încă explica preferința hidrocarburii pentru acetofenonă. Eventual, s-ar putea considera că faza apoasă reține preferențial molecula mai polară de metilfenilcarbinol.

Concluzii

Pe baza experiențelor făcute se pot arăta următoarele:

1. S-a elaborat o metodă cromatografică de analiză pentru dozarea la nivel de p.p.m. a hidrocarburilor etilbenzen și stiren, alături de acetofenonă și metilfenilcarbinol, conținute în apele reziduale rezultate în procesul modern de producere a stirenului.

2. S-a efectuat un studiu al solubilității în apă a substanțelor ce impurifică aceste ape, în condiții variabile de compoziție a fazei organice și de raport dintre faze. Observațiile studiului s-au confirmat pe ape tipice rezultate din proces. Studiul a servit la recomandări utile desfășurării procesului și, de asemenea, la soluționarea recuperării substanțelor organice din faza apoasă în scopul îmbunătățirii indicatorilor economici ai tehnologiei, pe de o parte, și al diminuării poluării mediului, pe de altă parte.

Bibliografie

1. BOUNDY, R. H. și BOYER, R. F., Styrene. Its polymers, copolymers and derivatives. Book division. Reinhold Publ. Corp., 1952.
2. * * * Ind. Eng. Chem., 45, nr. 1, 1953, p. 214.
3. KIRK, D. și OTINER J., Enciclop. tehn. chim. I, 1947, p. 982.

Intrat în redacție: 12. I. 1982

recenzii

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie • Uran • Ergänzungsband A 3: Technologie, Verwendung; Supplement Volume C 7: Compounds with Nitrogen; Supplement Volume C 11: Compounds with Selenium, Tellurium and Boron. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Uraniu. Volum suplimentar A 3. Tehnologie, întrebuințări. Volum suplimentar C 7. Compuși cu azot. Volum suplimentar C 11: Compuși cu seleniu, telur și bor.** Springer Verlag, Berlin 1981.

Seria de volume dedicate uraniului și compușilor săi s-a completat cu încă trei volume, recenzate aici, ridicînd astfel la cifra de 13 numărul de fascicule ale seriei.

Volumul A 3 prezintă un interes deosebit pentru tehnologii implicați în prelucrarea uraniului la combustibil nuclear. Primul capitol descrie prelucrarea minereului de uraniu și obținerea unui concentrat de valoare industrială. Se descriu tipurile de minereuri de uraniu și potențialul lor economic, cerințele de calitate pentru „pasta galbenă", variații ale proceselor de prelucrare a minereului de uraniu, și anume: procese hidrometalurgice, lesierea minereului, extragerea uraniului prin schimb ionic, extracție cu solvenți sau precipitare, reziduuri, controlul procesului de fabricație, obținerea uraniului din apa de mare, costuri de producție și prețuri de vînzare. Este interesant de remarcat faptul că extragerea uraniului din apa de mare este tratată cu toată seriozitatea și în volum sînt citate numeroase date despre rezultatele obținute pînă acum. Capitolul 2 tratează producerea industrială a unor compuși ai uraniului de importanță industrială, și anume dioxid de uraniu UO_2, carburi și nitruri, hexafluorură de uraniu UF_6 și uraniu metalic. Sînt prezentate scheme tehnologice și schițe ale unor utilaje folosite. Capitolul 3 tratează folosirea uraniului în calitate de combustibil nuclear și se referă la proprietățile ideale ale combustibililor nucleari, la clasificarea lor, folosirea uraniului metalic, a aliajelor și oxizilor săi, a carburilor, nitrurilor și a altor compuși ai uraniului în același scop. Se prezintă detalii de prelucrare a acestor materiale pentru transformarea și condiționarea lor în vederea utilizării în reactoarele nucleare. Ultimele capitole tratează alte întrebuințări ale uraniului.

Volumul C7 tratează compușii uraniului care conțin azot, incluzînd nitrurile, amidele, nitriții și nitrații. Unii dintre aceștia prezintă importanță tehnologică, alții doar interes științific, de laborator. Nitrura de uraniu UN este compusul cu cel mai scăzut conținut de azot și este considerată un posibil combustibil nuclear în tehnologii avansate ale viitorului, datorită stabilității sale termice și față de radiații, cu totul deosebite. Se cunosc și alte nitruri binare, ca U_2N_3 sau UN_2, precum și nitruri ternare sau cu mai multe componente, de asemenea, oxonitruri. Amidele și imidele de uraniu sau nitriții prezintă doar interes științific. Nitrații, în schimb, sînt implicați în procesul de tratare a combustibilului nuclear uzat. Un număr însemnat de pagini ocupă nitrații dubli ai uraniului cu alte metale, precum și nitrato-complecșii uraniului. Volumul conține date structurale despre numeroși compuși și diagrame de stare, de solubilitate și termice, care reflectă variate și importante proprietăți ale compușilor uraniului din clasa nitraților.

Volumul C 11 descrie compușii uraniului cu seleniu, telur și bor. Aceștia prezintă interes științific considerabil, dar utilitate tehnologică limitată, deși unele combinații, ca: seleniura, telurura sau borura, ar putea fi utile în viitor în calitate de combustibili nucleari. Alți compuși manifestă proprietăți semiconductoare sau magnetice promițătoare. Volumul este scris integral în limba engleză.

Autorii celor trei volume recenzate sînt specialiști în chimia uraniului și lucrează la centre de cercetări nucleare din Anglia, R.F.G. și S.U.A. Sursele bibliografice folosite sînt adesea lucrări greu accesibile, astfel încît volumul cîștigă un plus de utilitate, făcînd accesibile date puțin cunoscute cercurilor largi de specialiști.

I. HAIDUC

ANIŞOARA BOLD
LUCIA BOSNEA
ELENA ZAHARIA

Utilizarea silicagelului românesc la separarea prin cromatografie pe strat subţire a unor coloranţi din diferite clase

C.Z. 667.21 : 543.544

S-a studiat comportamentul silicagelului românesc RG-LCCA utilizat ca fază staţionară în CSS. S-a studiat comparativ separarea amestecurilor de coloranţi româneşti şi Cottestren de către silicagelurile RG-LCCA şi din import, folosind diferite sisteme de developare. S-au determinat concentraţia minimă detectabilă şi efectul concentraţiei totale asupra puterii de rezoluţie.

The behaviour of the Romanian silicagel RG-LCCA used as stationary phase in TLC was investigated. The separation of Romanian and dyestuff "Cottestren" mixtures by some RG-LCCA and commercial silicagels was comparatively studied using different developing systems. The determination of the minimum detectible concentration and the effect of total concentration on the resolution power was performed.

Было изучено поведение румынского силикагеля RG — LCCA, применяемого в качестве стационарной фазы в тонкослойной хроматографии. Изучалось разделение смесей румынских красителей и Cottestrem параллельно на силикагелях RG-LCCA и импортных, с использованием различных систем проявления. Были определены минимальная обнаруживаемая концентрация и эффект общей концентрации на силу разложения.

Cromatografia pe strat subţire (CSS), datorită avantajelor pe care le prezintă şi rezultatelor spectaculoase care se pot obţine s-a extins în laboratoarele de cercetări din domenii variate: biochimie, farmacie, industrie uşoară, chimie analitică, controlul poluării mediului etc.

Dintre substanţele anorganice folosite ca faze staţionare, silicagelul oferă posibilitatea obţinerii de rezultate bune şi reproductibile în analiza unor amestecuri complexe de substanţe de natură diferită: coloranţi [1—7], zaharuri şi aminoacizi [8], pesticide [9, 10].

Întrucît în ţara noastră, la Laboratorul de cercetări de chimie analitică (LCCA) din Cluj-Napoca se obţine silicagel RG sau RH pentru CSS s-a considerat interesant să se studieze condiţiile folosirii acestuia la separarea unor amestecuri de coloranţi.

În această lucrare sînt prezentate unele rezultate ale investigaţiilor privind separarea amestecurilor de coloranţi româneşti şi de tip „Cottestren". Studiul s-a făcut comparativ cu silicagelul din import.

S-a urmărit influenţa fazei mobile şi a concentraţiei în ceea ce priveşte atît rezoluţia componentelor din amestec, cît şi sensibilitatea la detecţie. S-au calculat mărimile R_f.

Dr. chim. ANIŞOARA BOLD şi chim. LUCIA BOSNEA, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. ELENA ZAHARIA, Liceul industrial nr. 4 — Bacău.

Partea experimentală

Faze staţionare : a) silicagel RG de producţie indigenă, b) silicagel din import. Ambele faze staţionare au avut un adaos de 5% $CaSO_4 \cdot 1{,}5\ H_2O$.

Pregătirea plăcilor s-a făcut după tehnica obişnuită, prin depunerea uniformă a unei suspensii de silicagel pe plăci de sticlă 20×20 cm. Suspensia s-a obţinut prin amestecarea a 5 g silicagel cu 12—15 ml apă bidistilată. Plăcile s-au menţinut, timp de 24 ore la temperatura camerei, după care s-au activat, timp de 30 minute la temperatura de 110°C. S-a realizat în acest mod un strat aderent cu grosimea de aproximativ 250 μm.

Faze mobile. S-au utilizat mai multe amestecuri de eluenţi (M_1 — M_{16}) [1, 5, 7] ale căror compo-

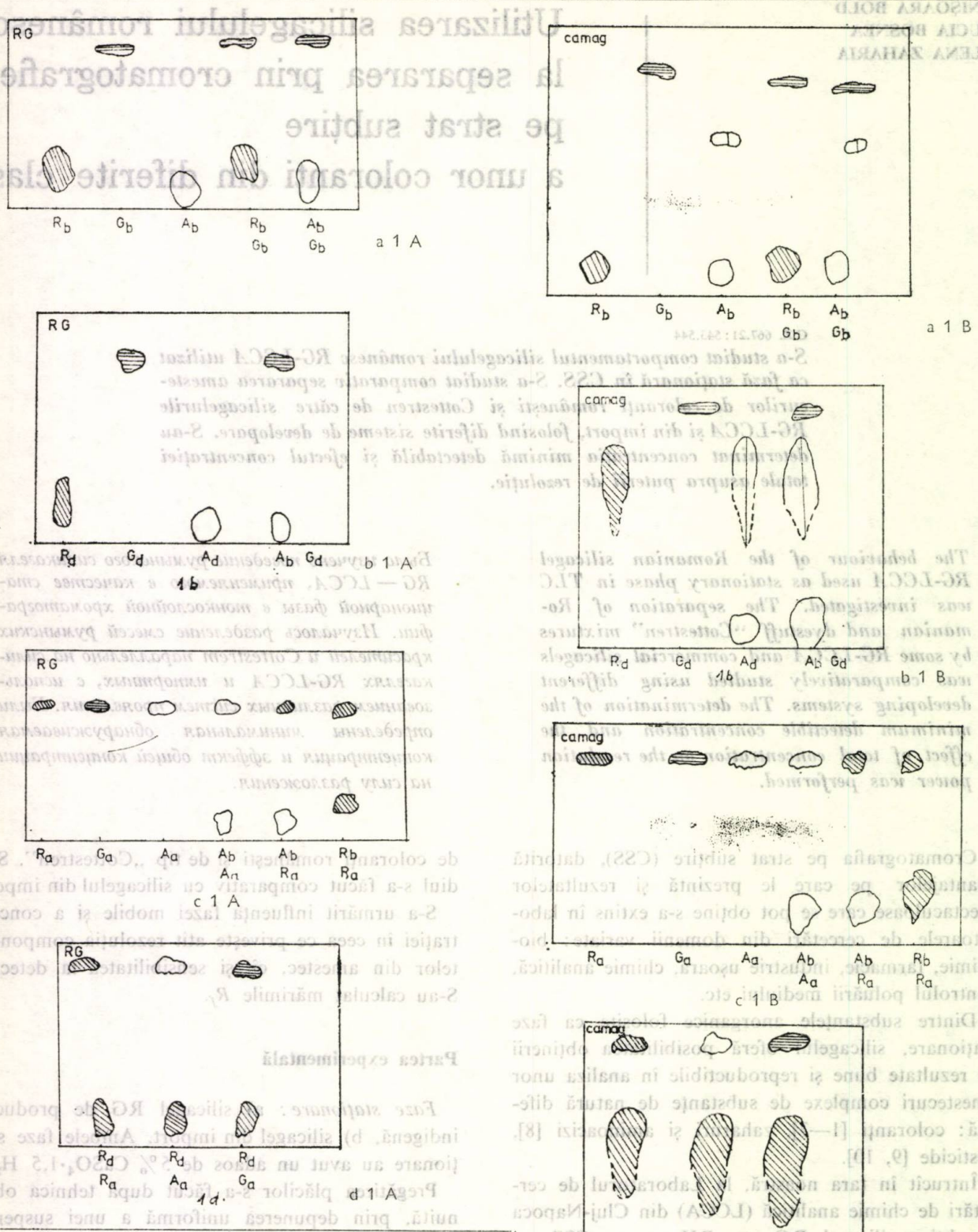


Fig. 1. Separarea coloranților românești pe silicagel RG și din import. „amprente cromatografice". Influența fazei mobile: (metanol-apă 3:2 v/v); developare ascendentă; proba aplicată 35 μg:

a—coloranți bazici; *b*—amestec sintetic de coloranți direcți și bazici; *c*—amestec sintetic de coloranți acizi și bazici; *d*—amestec sintetic de coloranți acizi și direcți.

ziții sînt redate în tabelul 1. S-a efectuat developarea ascendentă dublă, cu uscare intermediară a plăcilor. Pentru asigurarea unei atmosfere saturate cu vaporii fazei mobile, pereții camerei cromatografice au fost căptușiți cu hîrtie de filtru îmbibată cu eluent.

Detecție. Petele („amprentele cromatografice") obținute la separare fiind colorate, nu au fost necesare alte reacții de identificare.

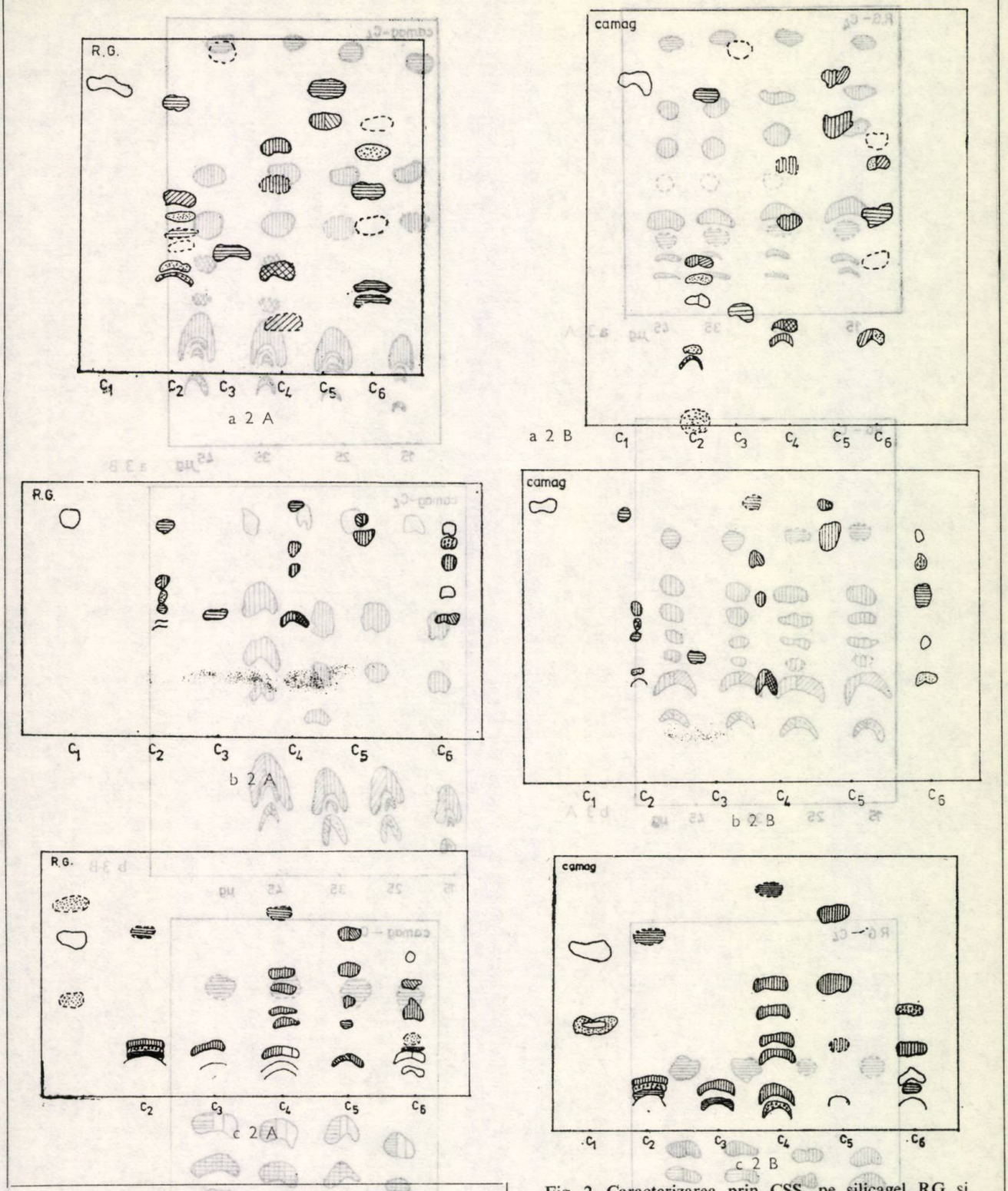


Fig. 2. Caracterizarea prin CSS, pe silicagel RG și din import, a unor amestecuri industriale de coloranți de tip Cottestren (probele C_1—C_6) „amprente cromatografice". Influența fazei mobile:

a — benzen-acetonă (9:1 v/v); *b* — benzen-cloroform-acetonă (5:2:1 v/v); *c* — toluen-acetonă (20:1 v/v). Cantitatea de amestec din fiecare pată = 35 μ g.

Soluții-etalon. S-au folosit soluții-etalon 0,5%. Acestea s-au obținut prin dizolvarea cantităților corespunzătoare din proba de analizat în apă, sau într-un solvent organic (pentru „Cottestren" s-a utilizat dimetilsulfoxid DMSO). S-au analizat trei clase de coloranți românești în amestecuri variate și șase amestecuri industriale, de compoziție necunoscută, de coloranți de tip „Cottestren" (tabelul 2).

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale obținute în urma investigațiilor făcute sînt redate în figurile 1—3 și tabelul 3.

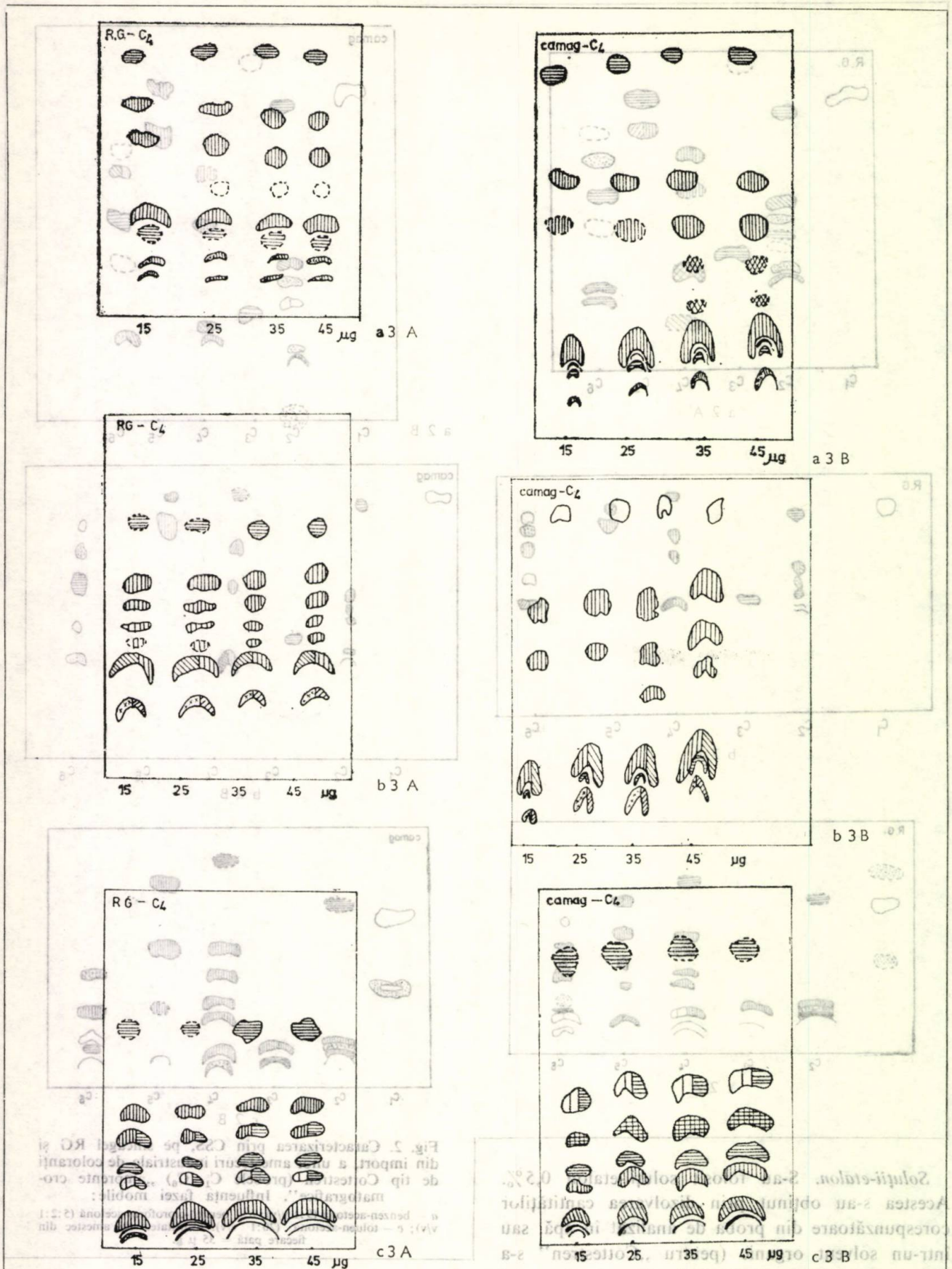


Fig. 3. Caracterizarea prin CSS, pe silicagel RG şi din import, a unor amestecuri industriale de coloranţi de tip Cottestren (proba C_4) „amprente cromatografice." Influenţa concentraţiei 15—45 µ g (amestec în fiecare pată). Faze mobile:

a — benzen-acetonă (9:1 v/v); *b* — benzen-cloroform-acetonă 5:2: v/v); *c* — toluen-acetonă (20:1 v/v).

Influența fazei mobile. În figurile 1 și 2 se ilustrează comportarea comparativă, a unor coloranți (acizi, bazici și direcți) românești puri, a amestecurilor sintetice ale acestora (fig. 1) precum și a unor amestecuri industriale de coloranți de tip „Cottestren" (probele $C_1 - C_6$) (fig. 2). Folosind diferite faze mobile se constată că separările pe cele două tipuri de silicagel sînt bune, petele obținute sînt bine conturate. Viteza de migrare a componentelor este totuși diferită, mai mare în cazul silicagelului din import.

Se menționează că, pentru unele amestecuri de coloranți de tip „Cottestren", puterea de rezoluție a silicagelului RG este mai bună, fiind puși în evidență componenți care nu apar în cazul utilizării silicagelului din import (fig. 2).

Influența concentrației probei analizate. Cantitățile experimentate au fost cuprinse între 15—45 μg de component în fiecare pată pentru coloranții românești, iar pentru cei de tip „Cottestren" între 15—45 μg amestec.

Rezultatele obținute pentru caracterizarea coloranților de tip „Cottestren" (proba C_4) pe cele două tipuri de faze staționare, în cazul folosirii a trei faze mobile (M_7, M_8, M_9) sînt prezentate în figura 3(a, b, c). O comportare similară au avut și celelalte probe analizate (C_1—C_3, C_5, C_6).

Experiențele au arătat că limita minimă de identificare este 15 μg probă aplicată. La o cantitate de probă ce depășește 45 μg separarea nu mai este bună, petele se suprapun sau apar deformate.

În concluzie, silicagelul RG de producție indigenă poate fi folosit cu rezultate bune în locul silicagelului din import, pentru separarea unor coloranți prin CSS din apele reziduale sau alte probe provenite de la întreprinderile ce produc sau folosesc coloranți în vederea depoluării acestora.

Natații

ALBASTRU
PORTOCALIU
GALBEN
ROZ
MOV DESCHIS
MOV INTENS
CARAMIZIU
ROSU-TRANDAFIRIU
GALBEN-SLAB
ALBASTRU (dispare la uscare)
ROSU
VERDE
NEGRU
MARON INCHIS
MOV-ROZ
ROZ-MOV
MARON-ROSCAT
PORTOCALIU-CARAMIZIU
PORTOCALIU-ROZ
PORTOCALIU-ROSU
ROZ-PORTOCALIU
ROSU-PORTOCALIU
ALBU-VERT

Tabelul 1

FAZE MOBILE EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Codificare	Compoziția fazelor mobile experimentate	Raportul componenților (v/v)
1	M_1	Propanol-acetonă-apă-acid acetic	5: 5: 3: 1
2	M_2	Piridină-acetat de butil-apă	9: 6: 5
3	M_3	Butanol-etanol-apă	2: 1: 1
4	M_4	Propanol-hidroxid de amoniu (28%)	1: 1
5	M_5	Etanol-apă	4: 1
6	M_6	Metanol-apă	3: 2
7	M_7	Benzen-acetonă	9: 1
8	M_8	Benzen-cloroform-acetonă	5: 2: 1
9	M_9	Toluen-acetonă	20: 1
10	M_{10}	Butanol-etanol-apă-acid acetic	10: 1: 1: 1
11	M_{11}	Benzen-metanol	9: 1
12	M_{12}	Alcool amilic-hidroxid de amoniu-etanol	50: 45: 5
13	M_{13}	Piridină-acetat de butil-apă	5: 5: 2
14	M_{14}	Butanol-acetonă-apă	5: 5: 3
15	M_{15}	Piridină-hidroxid de amoniu-apă	1: 1: 1
16	M_{16}	Etanol-apă-acid acetic	20: 14: 1

Tabelul 2

COLORANȚII STUDIAȚI

Nr. crt.	Tipul de colorant	Denumirea colorantului	Codificare
1	Coloranți românești		
	a — acizi	Roșu acid R	R_a
		Galben acid L	G_a
		Albastru acid rezistent 5R	A_a
	b — bazici	Roșu melacril BL	R_b
		Galben melacril	G_b
		Albastru melacril BLK	A_b
	c — direcți	Roșu direct strălucitor 4A	R_d
		Galben rezistent LR	G_d
		Albastru direct rezistent L_2RN	A_d
2	Coloranți de tip Cottestren	Șase amestecuri industriale de compoziție necunoscută	C_1—C_6

Tabelul 3

REZULTATE COMPARATIVE PRIVIND COMPORTAREA PRIN CSS A COLORANȚILOR STUDIAȚI

Proba analizată	M_3 Valori R_f silicagel RG	M_3 Valori R_f silicagel import	M_3 Timp de migrare, min.	M_6 Valori R_f silicagel RG	M_6 Valori R_f silicagel import	M_6 Timp de migrare, min.
R_b	0,30	0,16	30	0,28	0,18	28
G_b	0,96	0,94	30	0,94	0,93	30
A_b	0,15	0,11	30	0,13	0,10	30
R_a	0,90	—	30	0,95	0,92	40
G_a	0,95	0,92	30	0,93	0,90	16
A_a	0,93	0,95	30	0,91	0,95	16
R_d	0,24	—	30	0,22	—	40
G_d	0,95	—	30	0,93	—	40
A_d	0,15	—	30	0,13	—	40

Proba analizată	M_7 Valori R_f silicagel RG	M_7 Valori R_f silicagel import	M_7 Timp mig., minute	M_9 Valori R_f silicagel RG	M_9 Valori R_f silicagel import	M_9 Timp mig., min.	M_{10} Valori R_f silicagel RG	M_{10} Valori R_f silicagel import	M_{10} Timp mig. min.
C_1	0 87	0,83	46	0,86	0,83	36	0,69	0,66	35
C_2	0,34	0,25		0,35	0,25		—	—	
	0,37	0,28		0,37	0,29		0,15	0,12	
	0,53	0,43		0,53	0,42		0,17	0,13	
	0,60	0,49		0,62	0,49		0,20	0,16	
	0,64	0,53	50	0,64	0,54	36	0,22	0,18	
	0,70			0,72	—		—	—	
	0,91	0,87		0,91	0,87		0,70	0,70	
C_3	0,29	0,24		0,29	0,25		0,15	0,11	
	0,35	—	48	0,36	—	36	—	—	35
	0,46	0,39		0,46	0,40		0,21	0,16	
C_4	—			—	—		0,10	0,07	
	0,12	0,15		0,14	0,15		0,13	0,13	
	0,20	—		0,22	—		0,18	0,26	
	0,26	—	42	0,26	—	36	0,31	0,31	35
	0,32	0,26		0,32	0,27		0,36	0,41	
	0,56	0,52		0,56	0,50		0,46	0,51	
	0,68	0,63		0,69	0,64		0,53	—	
	0,95	0,94		0,95	0,93		0,78	0,84	
C_5	0,22	0,27		0,28	0,27		0,16	0,10	
	—	—		—	—		0,29	0,29	
	—	—	42	—	—	36	0,41	0,51	35
	0,71	0,83		0,70	0,82		0,60	—	
	0,78	0,92		0,78	0,94		0,71	0,76	
C_6	—	—		—	—		0,11	0,10	
	0,31	0,24		0,30	0,24		0,18	0,14	
	—	—		—	—		0,21	0,19	
	0,41	0,36	46	0,41	0,36	36	0,24	0,28	35
	0,55	0,51		0,54	0,51		0,39	—	
	0,68	0,66		0,68	0,67		0,50	0,41	
	0,73	0,72		0,75	0,72		0,62	—	

Obs: Valorile R_f sînt date pentru o cantitate de probă de 35 g.

Bibliografie

1. BROWN, J. C., J. Soc. Dyers și Colour, **80**, 1964, p. 185.
2. RETTIE, G. H. și HAYNES, C. G., J. Soc. Dyers and Colour, **80**, 1964, p. 629.
3. NAFF, M. B. și NAFF, A. S., J. Chem. Educ., **40**, 1963, p. 534.
4. TRUTER, E. V. J. Chromatog., **14**, 1964, p. 57.
5. SWEENY, C. D., Amer. Dyestuff Rep. **61**, sept. 1972, p. 70.
6. BROWN, J. C., J. Soc. Dyers and Colour, **85**, 1969, p. 137.
7. ŠRAMEK, J., J. Soc. Dyers and Colour, **78**, 1962, p. 326.
8. SCHNEIDER, E., MORA, R. și BOLD, A., Bul. Inst. Polit., **24**, 1978, p. 119.
9. ABBOTT, D. C. și THOMSON, J., Analyst, **89**, 1964, p. 613.
10. ABBOTT, D. C. și THOMSON, J., Chem. and Ind., 1964, p. 481.

Intrat în redacție: 10. VII. 1981.

JÁNOS LOSONCZY
ZOLTÁN SZÉKELY

Analiza tiotriclorurii de fosfor tehnice

C.Z. 543.241:546.185'221'31

Prin titrări alcalimetrice și iodometrice, descrise în această lucrare se pot determina conținutul de fosfor și clor în tiotriclorură de fosfor tehnică, precum și acidul clorhidric și triclorura de fosfor, care însoțesc acest produs în proporții variabile. Cu ajutorul acestor date se poate evalua conținutul de tiotriclorură de fosfor în produsul tehnic.

By alkalimetric and iodometric titrations the phosphorus and chlorine content in the technical grade phosphorus tiotrichloride can be determined as well as the hydrochloric acid and the phosphorus trichloride which accompany this product in various amounts. By means of the data obtained the phosphorus thiotrichloride content in the technical grade product can be evaluated.

Алкалиметрическим и иодометрическим титрованием можно определить содержание фосфора и хлора в техническом тиотреххлористом фосфоре. а также хлористого водорода и треххлористого фосфора, сопровождающих продукт в различном соотношении. С помощью получаемых данных можно оценивать содержание тиотреххлористого фосфора в техническом продукте.

Tiotriclorura de fosfor, substanță lichidă, incoloră, cu p.f. = 125°C, este intermediară în sinteza unor produse fosfororganice și se obține prin interacțiunea pentasulfurii de fosfor cu pentaclorura de fosfor, conform ecuației:

$$6\,PCl_5 + 2\,P_2S_5 \rightarrow 10\,P(S)Cl_3$$

sau prin adiția sulfului pe triclorura de fosfor, în prezența acizilor Lewis (de exemplu, clorura de aluminiu):

$$PCl_3 + S \rightarrow P(S)Cl_3$$

În această lucrare sînt prezentate metode de analiză a tiotriclorurii de fosfor tehnice, obținută prin metoda a doua (interacțiunea triclorurii de fosfor cu sulf), metodă care se întrebuințează de obicei în procedeele industriale [1].

În acest scop s-au determinat fosforul total, triclorura de fosfor (fosforul trivalent) și cantitatea de clor din acest produs.

1. Determinarea fosforului total prin metoda potențiometrică

Metoda dozării se bazează pe faptul că, în anumite condiții, triclorura, oxiclorura și tiotriclorura de fosfor se hidrolizează în mediu apos, rezultînd acid fosforic, acid fosforos, acid clorhidric și hidrogen sulfurat. Deoarece primele două constante de aciditate ale acizilor fosforic și fosforos sînt relativ apropiate (tabelul 1), este posibilă determinarea simultană a acestor acizi în mediu apos.

Tabelul 1

LOGARITMUL CONSTANTELOR DE ACIDITATE ALE ACIZILOR FOSFORIC ȘI FOSFOROS [2]

Acid	pK_1	pK_2
H_3PO_4	2,12	7,22
H_3PO_3	1,3	6,7

Este cunoscut faptul că, în absența acizilor slabi, ionul de fosfat se poate doza acidimetric, prin titrarea unei soluții acide de fosfat cu soluție de hidroxid de sodiu, între $pH = 3$ și 10 [3]. Pînă la $pH = 4,5$ se titrează primul ion de hidrogen din acidul fosforic (precum și acidul tare, care este prezent în soluție). Consumul de hidroxid de sodiu între $pH_1 = 4,5$ și $pH_2 = 9,2$ corespunde neutralizării celui de-al doilea hidrogen din ionul de fosfat, conform reacției:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

deci cantitatea de bază consumată este echivalentă cu cantitatea de fosfor din fosfat. Același fenomen are loc și în cazul neutralizării unei soluții de acid fosforos cu hidroxid de sodiu. Variația pH în decursul neutralizării unei soluții acide de fosfat și fosfit este asemănătoare. Prin urmare, cu ajutorul titrării acidimetrice se poate doza conținutul total de fosfor

Chim. JÁNOS LOSONCZY și chim. ZOLTÁN SZÉKELY, ICECHIM, Institutul de chimie — Cluj-Napoca.

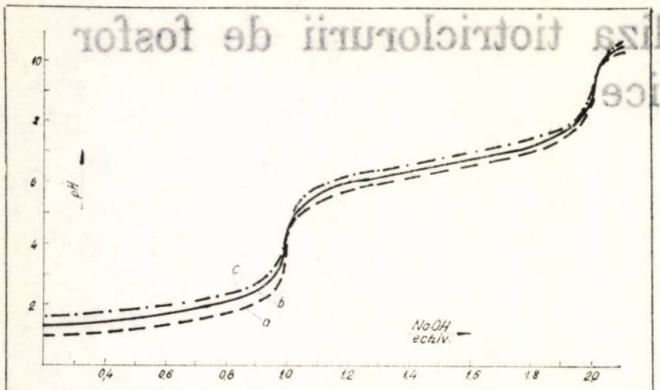


Fig. 1. Variația pH-ului în cazul titrării potențiometrice a soluțiilor 10^{-2} mol/l de acid fosforic (a), acid fosforos (b), respectiv amestecul (1:1) al acestora (c) cu hidroxid de sodiu 0,1 N.

al unei soluții de fosfat, fosfit sau amestecul acestora.

În figura 1 sînt reprezentate curbele de titrare potențiometrică a soluțiilor de acid fosforic (a), acid fosforos (b) și amestecul acestora (c), adică variația de pH în funcție de adaosuri de hidroxid de sodiu 0,1N, exprimate în echivalente de hidroxid de sodiu raportat la conținutul de fosfor.

Concentrația soluțiilor a fost $\sim 10^{-2}$ mol/l (de acid fosforic, respectiv acid fosforos), iar în cazul amestecului de acid fosforic și fosforos raportul a fost 1 : 1.

Titrările s-au efectuat cu un potențiometru electronic tip M.V. — 85 cu electrozi de sticlă.

O curbă asemănătoare se poate obține și în cazul titrării potențiometrice a unei soluții apoase de triclorură de fosfor, după hidroliza acesteia. În acest caz, pînă la prima inflexiune se consumă 4 echivalenți de hidroxid de sodiu pentru neutralizarea acidului clorhidric și a primului ion de hidrogen din acidul fosforos (acești acizi rezultă în urma hidrolizei triclorurii de fosfor). Volumul de hidroxid de sodiu consumat între cele două salturi de potențial de la pH = 4,5 și 9,2 corespunde neutralizării celui de-al doilea hidrogen din acidul fosforos și este echivalent cu conținutul de acid fosforos din soluție, adică cu cantitatea de fosfor din proba de triclorură de fosfor.

Proba din care se determină fosforul trebuie să conțină aproximativ 2 mmol triclorură de fosfor (respectiv tiotriclorură sau oxiclorură de fosfor), adică în total $\sim$ 60 mg fosfor.

O metodă mai puțin exactă dar mult mai simplă și suficient de precisă pentru analiza produselor tehnice constă în titrarea acizilor fosforic și fosforos cu hidroxid de sodiu în prezența indicatorilor adecvați. În acest caz nu este nevoie de măsurători potențiometrice.

Astfel, dacă la o soluție acidă de fosfat (și fosfit) se adaugă doi indicatori care au virajul în jurul pH-ului 4,5 (verde de bromcrezol, metilorange etc.) și în jurul pH-ului 9,2 (albastru de timol, fenolftaleină etc.), atunci cele două puncte de echivalență (de inflexiune) se pot determina suficient de exact, dacă se folosesc două soluții-tampon (de $pH_1 = 4,5$ și $pH_2 = 9,2$) cu indicatorii amintiți, drept soluții de comparație; soluția studiată se titrează cu hidroxid de sodiu pînă la obținerea culorii identice cu culoarea soluțiilor de comparație.

Consumul de hidroxid între cele două puncte de viraj ale indicatorilor este echivalent cu conținutul de fosfor în soluția de fosfat.

Modul de lucru

Într-un balon cu dop rodat sau cu dop de cauciuc se introduc 20 ml apă și se cîntăresc exact 0,10—0,15 g tiotriclorură de fosfor. Amestecul se agită pînă la hidroliza completă a tiotriclorurii de fosfor (soluția devine omogenă după 15—20 min). Conținutul balonului se trece într-un pahar de 100 ml, se spală balonul cu 10—12 ml apă, care de asemenea se trece în pahar și se titrează potențiometric cu hidroxid de sodiu 0,1N.

Conținutul de fosfor din probă este egal cu consumul de hidroxid de sodiu (exprimat în ml) între cele două puncte de inflexiune ($pH_1 = 4,5$ și $pH_2 = 9,2$) înmulțit cu 3,1, adică: 1 ml NaOH 0,1N corespunde la 3,1 mg P.

2. Determinarea conținutului de acid tare (acid clorhidric) în tiotriclorura de fosfor

În urma hidrolizei clorurii, oxiclorurii și tiotriclorurii de fosfor în soluție apoasă, clorul se găsește sub formă de acid clorhidric, care se poate doza potențiometric în prezență de acid fosforic, fosforos și hidrogen sulfurat.

După cum s-a arătat, în cursul titrării unui amestec de acid clorhidric, acid fosforic și acid fosforos cu o soluție de hidroxid de sodiu, se obține o curbă cu două trepte pronunțate, dintre care prima corespunde neutralizării acidului clorhidric și a primului ion de hidrogen din acizii fosforic și fosforos (fig. 2).

Prin urmare, cantitatea de hidroxid de sodiu consumată pînă la primul punct de inflexiune ($pH_1 = 4,5$) este echivalentă cu cantitatea de acid tare (în acest caz acid clorhidric), acid fosforos și acid fosforic prezenți în soluție. Deoarece treapta a doua corespunde neutralizării celui de-al doilea ion de hidrogen din acizii fosforic și fosforos, cei trei acizi se pot doza simultan. Diferența de consum de hidroxid de sodiu, corespunzătoare celor două trepte potențiome-

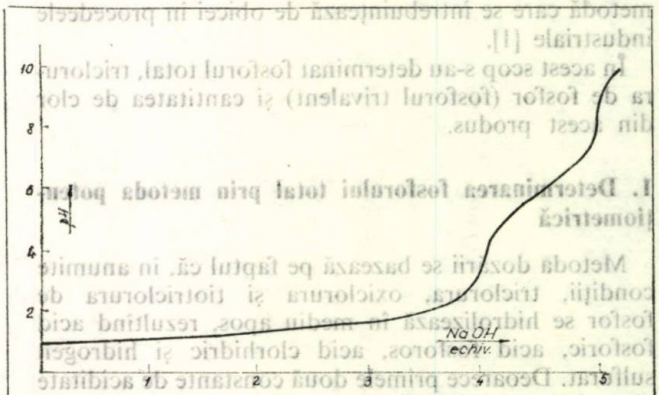


Fig. 2. Variația pH-ului în cazul titrării potențiometrice a unei soluții apoase de triclorură de fosfor hidrolizată 10^{-2} mol/l cu hidroxid de sodiu 0,1 N.

trice, va permite determinarea conținutului de acid clorhidric din soluție.

Modul de lucru

Pentru dozarea acidului tare din soluție (acid clorhidric), proba se pregătește în mod identic cu proba pentru determinarea fosforului total (v.pct.1. „Modul de lucru").

Observație: proba se pregătește cu o atenție deosebită, avîndu-se în vedere posibilitatea de volatilizare parțială a acidului clorhidric în timpul hidrolizei tiotriclorurii de fosfor. Hidroliza se efectuează în balon închis, iar titrarea se face rapid pînă la apropierea primului punct de viraj (inflexiune).

Cantitatea de clor din probă se calculează după formula:

$$M = 3{,}541\ (2A - B)$$

unde:

M este cantitatea de clor din probă, mg;

A — volumul de hidroxid de sodiu 0,1N, consumat pînă la primul punct de inflexiune (pH ~ 4,5), ml;

B — volumul de hidroxid de sodiu 0,1N, consumat pînă la al doilea punct de inflexiune (pH ~ 9,2), ml.

3. Determinarea conținutului de triclorură de fosfor în tiotriclorura de fosfor

Tiotriclorura de fosfor tehnică poate să conțină o anumită cantitate de triclorură de fosfor nereacționată. Triclorura de fosfor și tiotriclorura de fosfor se hidrolizează în mediu apos și în anumite condiții rezultă acid fosforos, acid fosforic, acid clorhidric și hidrogen sulfurat, iar acidul fosforos se poate doza iodometric [4]. Cantitatea de acid fosforos este echivalentă cu cantitatea de triclorură de fosfor din tiotriclorura de fosfor.

În elaborarea metodei de dozare a triclorurii de fosfor din tiotriclorură de fosfor s-a luat în considerare faptul că vitezele de hidroliză a triclorurii și tiotriclorurii de fosfor sînt foarte diferite. Într-un amestec de triclorură și tiotriclorură de fosfor, primul se hidrolizează în cîteva secunde, iar tiotriclorura se hidrolizează numai parțial (0,5—1%) în acest interval de timp.

Prin urmare, dacă o cantitate mai mare (cîteva grame) de tiotriclorură de fosfor, care conține relativ puțină triclorură (0—5%, ca și în cazul tiotriclorurii de fosfor tehnice), se agită cu apă, triclorura de fosfor trece în fază apoasă (în formă de acid fosforos și acid clorhidric), iar tiotriclorura de fosfor trece numai parțial în fază apoasă (cîteva centigrame). Prin încălzirea soluției acide după separarea celor două faze (faza apoasă și tiotriclorura de fosfor), se îndepărtează hidrogenul sulfurat, iar acidul fosforos se dozează iodometric.

Modul de lucru

În pîlnia de separare, care conține 40 ml apă distilată fiartă și răcită, se pune o cantitate cîntărită de tiotriclorură de fosfor (1—2 g), se agită energic timp de 3 min., se lasă ca fazele să se separe (~ 10 min.), și din faza apoasă se pipetează 10 ml într-un pahar de 200 ml. Se adaugă încă 10 ml acid clorhidric 0,1N, se fierbe pînă la îndepărtarea completă a hidrogenului sulfurat. Soluția răcită se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu pînă la pH ~ 7, se adaugă 50 ml bicarbonat de sodiu (saturat cu bioxid de carbon). Se mai adaugă 50 ml soluție de iod 0,1N și se lasă să stea o oră la întuneric, după care se acidulează cu 20 ml acid acetic 12%, și iodul nereacționat se retitrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1N.

1 ml soluție de iod 0,1N, consumat pentru oxidarea fosforului trivalent, corespunde la 4,1 mg acid fosforos, respectiv 6,86 mg triclorură de fosfor.

Bibliografie

1. CORBRIDGE, D. E. C., Phosphorus, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1980, p. 358.
2. KOLTHOFF, I. M., ELVING, P. J., Treatise on Analytical Chemistry Part. II, 5, Phosphorus by RIEMAN, W., BEUKENKAMP, J., Interscience Publishers, New York, London, 1961, p. 324.
3. KOLTHOFF, I. M., ELVING, P. J., Ibidem, p. 346.
4. FURMAN, N. H., Standard Methods of Cemical Analysis, Ed. 6, D. Van, NOSTRAND Company, INC., 1 Princeton, New-Jersey, Toronto New York, London, 1962, p. 828.

Intrat în redacție: 10. VIII. 1981

brevete

PROCEDEU DE GRANULARE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL SUPERFOSFAT SIMPLU ȘI CONCENTRAT

Brevet R.S.R. nr. 72607

Invenția se referă la un procedeu de granulare a îngrășămintelor de tipul superfosfat simplu și concentrat.

Prin procedeul descris în invenție, îngrășămintele chimice se supun granulării prin amestecarea cu cenușă rezultată prin arderea la 850 ÷ 1000°C a reziduurilor rezultate de la stațiile de epurare biologică în proporție de 5,1:1 îngrășăminte chimice față de cenușă.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— îmbunătățește calitatea îngrășămîntului agricol microelemente de: Al, Mg, Fe, Na, K, Mn, Cu, Co, care conduc la ridicarea valorii pH-ului, produsul finit permițînd utilizarea îngrășămintelor chimice agricole printr-o mai mare varietate de tipuri de soluri;

— soluționează valorificarea cenușei deșeu de la incinerarea nămolului de la stațiile de tratare a apelor cu lapte de var în procesul de epurare biologică.

Dosar nr. 89621 Int. Cl²: CO5B17/00
Data înregistrării: 08.03. 1977 Titular: Combinatul de
Data publicării: 15.05.1981 îngrășăminte chimice Năvodari, Județul Constanța

FELICIA CORNEA
CORNELIA CERCASOV
TITUS CONSTANTINESCU
LUCIA IVAN

Comportarea cromatografică a acidului *trans*-cinamic și a unor derivați ai săi. I

C.Z. 543.544.547.586.5

În această lucrare s-a studiat comportarea cromatografică pe strat subțire (CSS) a acidului trans-cinamic și a unor derivați ai săi (esteri, amide și tioamide), substanțe cu importante aplicații datorită proprietăților odorante, anti UV, antioxidante, biologice ș.a. Rezultatele experimentale privind comportarea cromatografică a substanțelor cercetate sînt discutate în lumina relațiilor dintre structură și proprietăți.

Thin layer chromatographic behaviour of trans-cinnamic acid and of some of its derivatives (esters, amides, and thioamides) compounds with important applications as odorant substances, anti UV, antioxidants and biological substances, was studied. Experimental data concerning the chromatographic behaviour of the investigated compounds are discussed from the point of view of the relation between structure and properties.

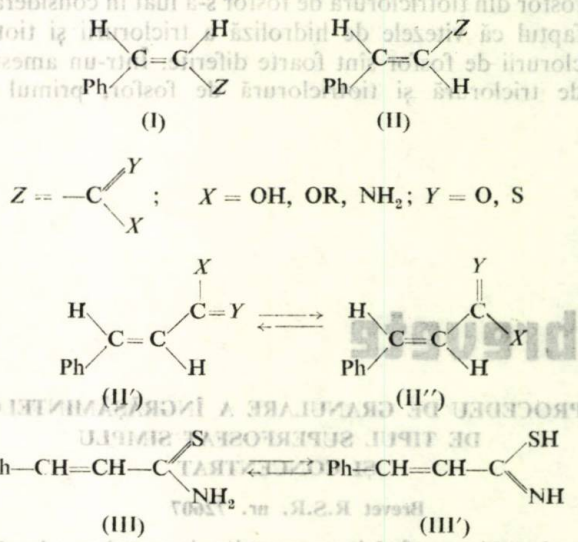
В работе изучалось поведение при тонкослойной хроматографии транс — коричной кислоты и некоторых ее производных (эфиры, амиды и тиоамиды), веществ большого технического значения благодаря их душистым, анти УФ, противоокислительным, биологическим и другим совйствам. Экспериментальные результаты по хроматографическому поведению обсуждаются в свете связи между структурой и свойствами.

Compușii de tipul Ph—CH=CH—*Z* prezintă particularitățile structurale sugerate parțial în schema 1, fără a epuiza, din punctul de vedere al izomeriei conformaționale, toate posibilitățile (care pot rezulta ca o consecință a poziției nucleului benzenic față de planul dublei legături, deci izomeri conformaționali ai ambilor izomeri geometrici, ai tautomerilor posibili).

Abordarea problemei structurii se impune, deoarece condiționarea reciprocă structură electronică—structură sterică poate explica în bună parte comportarea cromatografică a compușilor studiați și dă posibilitatea interpretării și utilizării în continuare a datelor experimentale obținute.

Partea experimentală

Cinamamida a fost sintetizată pe baza metodei indicate în literatură [1]. Cinamtioamida și derivații săi substituiți pe nucleul benzenic au fost obținuți conform metodei propuse de P a p p a l a r d o [2]. Dintre tioamidele cu care s-a lucrat, 3,4-dioximetilencinamtioamida a fost obținută pentru prima dată, prin aceeași metodă, cu un randament de 30% și se caracterizează prin *t.t.* = 179,5°/H_2O.



Schema 1

Posibilități de izomerie a acidului cinamic și a unor derivați ai săi:

(I) — izomer *cis*; (II) — izomer *trans*; (II′) — izomer conformațional transoid al izomerului *trans*; (II″) — izomer conformațional cisoid al izomerului *trans*; (III) și (III′) — forme tautomere tioamidă și izotioamidă

Dr. chim. FELICIA CORNEA, dr. chim. CORNELIA CERCASOV și dr. chim. LUCIA IVAN, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, ICECHIM — București, Centrul de chimie fizică.

Tabelul 1

VALORILE R_f ŞI COMPORTAREA LA DETECTARE A COMPUŞILOR STUDIAŢI. DE TIPUL Ph—CH = CH—*Z*.

Nr. crt.	*Z*	$R_f \cdot 100$	Culoare iniţială	Comportarea la detectare					
				UV 360 nm	V.B.C.	$KMnO_4$	R.D.	$Pb(CH_3COO)_2$ (încălzire)	$AgNO_3$ (încălzire)
1	—COOH	0	incolor	Vi—Br	G	G	—	—	—
2	$-CONH_2$	5,0	incolor	Vi—Br	—	G	R—Po	—	—
3	$-CSNH_2$	34,0	slab gălbui	Vi—Br	—	G	R—Po	negru	negru
4	$-COOC_2H_5$	95,1	incolor	Vi—Br	slab G	G	—	—	—

Observaţii: Faza staţionară: — Al_2O_3 G (Merck) neactivat; faza mobilă: eter de petrol (30—60°C) — toluen — acetonă (5:3:2 v/v/v). Developările s-au făcut ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată. V.B.C. = verde de bromcrezol (soluţie în etanol); R.D. = reactv. Dragendorff; Vi—Br = violet—brun; G = galben; R—Po = roşu-portocaliu.

Cinamatul de benzil a fost obţinut prin tratarea cinamatului de sodiu cu clorura de benzil [3]. Cinamatul de etil şi de izoamil au fost sintetizaţi prin esterificarea directă a acidului *trans* cinamic cu alcoolul alifatic corespunzător, în prezenţa unui schimbător de ioni de tip acid (CS 32) [4]. Cinamatul de etil cu care s-a lucrat a avut $t.f. = 271°C$ şi $n_D^{20} = 1{,}5598$, iar cinamatul de izoamil — $t.f. = 164—5°C/10$ mm Hg şi $n_D^{20} = 1{,}5355$.

Condiţiile de cromatografie pe strat subţire pentru compuşii studiaţi sînt menţionate în tabelele 1—3 şi figura 1.

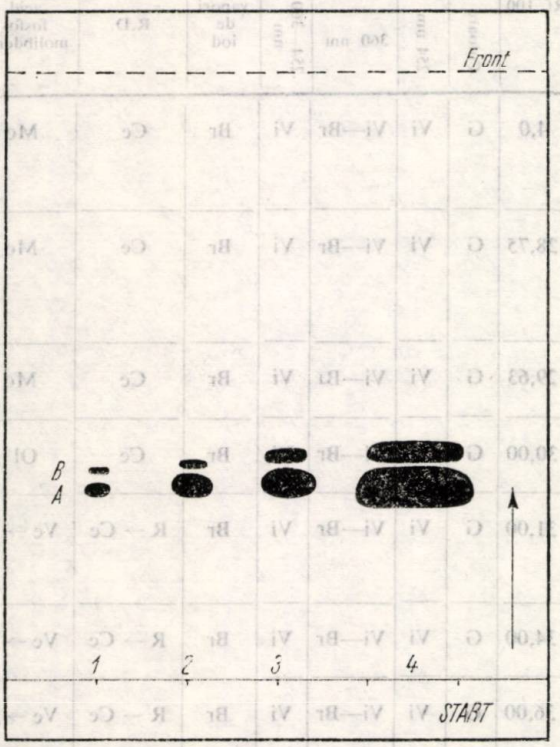


Fig. 1. Evidenţierea prin CSS a izomerilor notaţi *A* şi *B* în cazul *trans*-cinamtioamidei (condiţiile de lucru sînt menţionate în tabelul 3).

Rezultate şi discuţii

Studiul cromatografic a fost efectuat pentru toţi compuşii luaţi în consideraţie, utilizînd izomerii *trans* (II, schema 1). Structura *trans* a fost atribuită, pentru compuşii cunoscuţi, pe baza constantelor fizico-chimice, iar pentru tioamide atribuirea structurii s-a făcut în special pe baza spectrelor în IR, în care se regăseşte frecvenţa caracteristică pentru izomerii *trans* (situată între 935 şi 980 cm^{-1}) [5, 6]. S-au pus la punct condiţiile de separare şi identificare din amestecuri a compuşilor studiaţi, utilizînd metoda CSS; tot prin această metodă pot fi apreciate puritatea, mersul reacţiei în cursul sintezei, realizînd, de asemenea, şi caracterizarea cromatografică în condiţiile date.

Ca fază staţionară s-a folosit Al_2O_3 neactivat, iar ca fază mobilă — amestecuri de solvenţi cu polarităţi diferite, ajungîndu-se la concluzia (tabelul 1) că ordinea de eluţie condiţionată de natura lui *Z* este următoarea:

$$R_f{-}COOH < R_f{-}CONH_2 < R_f{-}CSNH_2 < < R_f{-}COOR$$

Valorile obţinute pentru mărimea $R_f \cdot 100$ pot fi corelate din acest punct de vedere, în primul rînd, cu capacitatea de formare a legăturilor de hidrogen a grupei *Z*, în contextul general al posibilităţilor mai mari sau mai mici de interacţiune a substanţei cu faza staţionară şi mobilă în procesul de repartiţie S/L.

În sensul celor menţionate, rezultatele obţinute au scos în evidenţă (pe baza valorilor $R_f \cdot 100$) aportul unor substituenţi existenţi în grupa *Z* (cazul esterilor), cît şi al celor grefaţi pe nucleul aromatic (cazul tioamidelor), tabelele 2 şi 3.

Separarea esterilor cinamici dintr-un amestec de esteri este mai dificilă, dar s-au stabilit condiţiile de lucru necesare acestui proces, exemplificînd aceasta pe un amestec format din *trans*-cinamat de etil, de izoamil şi de benzil (tabelul 2). Valorile obţinute pentru $R_f \cdot 100$ evidenţiază în acest caz importanţa pe care o au natura fazei staţionare şi amestecul de solvenţi ce constituie faza mobilă în separarea com-

Tabelul 2

VALORILE R_f ALE COMPUȘILOR STUDIAȚI DE TIP Ph—CH=CH—COOR

Nr. crt.	R	$R_f \cdot 100$	
		S_1/M_1	S_2/M_2
1	Et	83,34	40,10
2	*i*-Am	83,34	47,00
3	CH_2Ph	78,00	47,00

Observații: S_1 = silicagel G(Merck) activat; S_2 = Al_2O_3 G(Merck) neactivat; M_1 = eter de petrol (30—60°C) — toluen (7: 3 v/v); M_2 = eter de petrol (30—60)°C—toluen (9 : 1 v/v). Developările s-au făcut ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată.

ponentelor amestecului, precum și faptul că în acest context natura radicalului din grupa ester influențează relativ puțin în repartiția S/L a compușilor, ceea ce conduce la valori $R_f \cdot 100$ apropiate.

După cum reiese din datele prezentate pe baza rezultatelor obținute la detectare, se pot evidenția cu ușurință și unele caracteristici structurale ale compușilor studiați, ca, de exemplu:

— existența unei conjugări extinse în moleculă, fapt care condiționează apariția fluorescenței cînd compușii sînt iradiați cu radiații UV ($\lambda = 360$ nm);

— existența unei legături duble carbon—carbon evidențiată prin reacția cu permanganatul de potasiu;

— aprecieri privind natura grupei *Z* pe baza unei reacții chimice specifice: caracter acid, prezența grupei NH_2, caracterul reducător al tioamidelor ș.a.

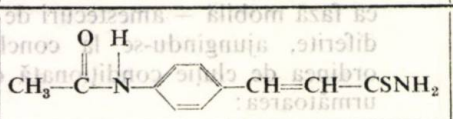
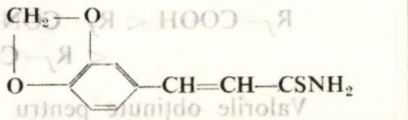
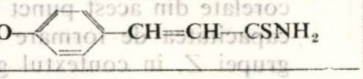
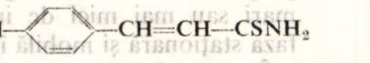
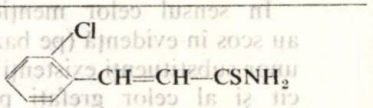
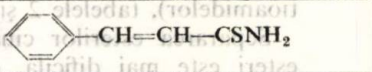
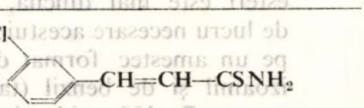
În ceea ce privește *trans*-cinamtioamidele studiate, se semnalează unele constatări experimentale interesante, care pot conduce la ideea că în condițiile experimentale se evidențiază doi izomeri care se transformă unul în celălalt. În continuare, se prezintă aspectul general al acestei probleme, detalieri și argumentări urmînd să fie date într-o lucrare viitoare.

Spre deosebire de acidul *trans*-cinamic, amida și esterii corespunzători, *trans*-cinamtioamida și derivații săi substituiți pe nucleul benzenic prezintă cromatograme care indică prezența a doi compuși (notați cu *A* și *B*), deși substanțele cu care s-a lucrat au fost pure. Se exemplifică această constatare experimentală în figura 1, care reprezintă cromatograma obținută cînd s-a lucrat cu capul de serie — *trans*-cinamtioamida — utilizîndu-se soluții de concentrații din ce în ce mai mari (notațiile *1—4* de pe cromatogramă).

Cei doi compuși *A* și *B* au fost izolați apoi prin cromatografie preparativă, dar prin cromatografierea ulterioară a acestora, indiferent de la care compus se pornește, se obțin cromatograme similare cu cea indicată în figura 1. Pornind de la această constatare

Tabelul 3

VALORILE Rf·100 ȘI COMPORTAREA LA DETECTARE A UNOR *trans*-CINAMTIOAMIDE (COMPUSUL *A*)

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula substanței	Rf. 100	Culoare inițială	Comportarea la detectare					
					fluorescența în UV			vapori de iod	R.D.	acid fosfo-molibdenic
					254 nm	360 nm	254—360 nm			
1	*p*-N-acilcinam-tioamida		4,0	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	Ce	Mo
2	3,4-Dioximetilen-cinamtioamida		28,75	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	Ce	Mo
3	*p*-Metoxicinam-tioamida		29,63	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	Ce	Mo
4	*p*-Clorcinamtio-amida		30,00	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	Ce	Ol
5	*o*-Clorcinamtio-amida		31,00	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	R → Ce	Ve → Al
6	Cinamtioamida		34,00	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	R → Ce	Ve → Al
7	*m*-Clorcinamtio-amida		36,00	G	Vi	Vi—Br	Vi	Br	R → Ce	Ve → Al

Observații: Fază staționară: Al_2O_3 G (Merck) neactivat; fază mobilă: eter de petrol (30—60°C) — toluen — acetonă (5 : 3 : 2 v/v/v). Developările s-au făcut ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată; Ce = cenușiu; R—Ce = roșu care trece în cenușiu; Mo = mov; Ol = oliv; Ve—Al = verde care trece în albastru, restul notațiilor din tabelul 1.

se poate presupune că cei doi compuşi evidenţiaţi (cromatografic) notaţi cu *A* şi *B* sînt izomeri ai *trans*-cinamtioamidei, care în condiţiile date de lucru se transformă unul în celălalt, fapt care ne îndreptăţeşte a-i considera izomeri.

Pentru a prezenta comportarea cromatografică semnalată se indică în tabelul 3 rezultatele obţinute pentru *trans*-cinamtioamidele studiate, luîndu-se în consideraţie doar compusul notat cu *A*, care are valoarea $R_f \cdot 100$ mai mică.

După cum se observă, prezenţa pe nucleul benzenic a unor grupe capabile să formeze legături de hidrogen cu faza staţionară (grupele: amină acilată, 3,4-dioximetilen şi metoxi) conduce, după cum era de aşteptat, la micşorarea valorii Rf. 100. Dintre cei trei derivaţi halogenaţi, izomerul meta prezintă cea mai mare valoare a $R_f \cdot 100$, mai mare chiar decît a *trans*-cinamtioamidei, în timp ce izomerii orto şi para-halogenaţi prezintă valori mai mici şi foarte apropiate ca mărime. Luîndu-se în consideraţie în acest caz efectul electronica+E al substituenţilor de ordinul I plasaţi în poziţia para, se poate aprecia că aceştia ar putea avantaja interacţiunea dintre compus şi faza staţionară.

Bibliografie

1. GILMANN, N. W. J. Chem. Soc. D. **14**, 1971. p. 733.
2. PAPPALARDO, G., TORNETTA B. şi SCAPINI, G. Il Farmaco, **21**, 1966, p. 740.
3. GOMBERG, I. şi BUCHLER, L. J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1920, p. 2065.
4. CORNEA, F., IVAN, L., TURCU, E., şi MIU, B. Date nepublicate comunicate la Sesiunea de comunicări a Inst. politehnic-Bucureşti, 1980.
5. SCAPINI, G., TORNETTA, E., PAPPALARDO, G. şi BERNARDINI, A. Boll. Sedute Accad. Gioenia di Scienze nat. Catania, Seria IV, **IX**, 1968, p. 497.
6. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. D. „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică". Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 10. VIII 1981.

cronică

Între 23 şi 27 august 1982 s-a desfăşurat la Budapesta cea de-a XXII-a Conferinţă internaţională de chimie coordinativă. Această prestigioasă manifestare ştiinţifică, patronată de IUPAC de Academia ungară de ştiinţe şi de Societatea de chimie ungară, a fost organizată de Institutul central de chimie al Academiei de ştiinţe ungare.

Programul ştiinţific al conferinţei a cuprins: conferinţe plenare, conferinţe pe secţii, comunicări orale şi sub formă de poster (acestea au reprezentat 90% din totalul comunicărilor), sesiuni speciale (Chimia coordinativă în curriculum; film despre serviciul actual de informare Chemical Abstract On-Line, miting deschis al Comisiei IUPAC despre datele de echilibru) şi discuţii în grup asupra unor postere selectate.

Conferinţa a fost organizată în 5 secţiuni paralele, şi anume:

1. Structura compuşilor de coordinare.
2. Cinetica şi termodinamica complecşilor în soluţie.
3. Complecşii metalelor în sisteme biologice.
4. Cataliza prin complecşi.
5. Chimie coordinativă aplicată.

Această organizare pe secţii paralele a permis includerea în program a numeroase comunicări sub formă de poster (624 în programul ferm), alături de comunicări orale şi de conferinţe.

Tematica conferinţelor plenare a fost următoarea:

— Simbioza chimiei proteinelor şi metalelor.

— Cinetica schimbului rapid şi a relaxării de spin a compuşilor de coordinaţie prin spectroscopie Mössbauer.

— Interacţiunea moleculelor mici cu centrii metalici. Rolul studiilor de modelare.

— Complecşii metal – peptidici.

Aceste conferinţe s-au desfăşurat în unul dintre cele trei amfiteatre ale clădirii Universităţii tehnice racordat într-un sistem de televiziune în circuit închis, conferinţele plenare putînd fi urmărite de circa 700 de participanţi concomitent. Conferinţele au fost prezentate de către următoarele personalităţi: Rj. Williams (Oxford), V. I. Goldanskii (Moscova), C. Floriani (Pisa), D. W. Margerum (West-Lafayette), E. Bayer (Tubingen). Din tematica celor 5 conferinţe plenare reiese că trei dintre ele se adresează „bioanorganicienilor", bioanorganica fiind un domeniu al chimiei coordinative în plină dezvoltare.

Pe aceeaşi tematică se menţionează şi următoarele conferinţe pe secţii:

— „Reacţii de transfer electronic, termic şi fotochimic ale complecşilor metalelor de tranziţie", de A. Haim (Long Island).

— „Interacţiunea ionilor metalici cu oligopeptide naturale", de H. Kozlowski (Wroclaw).

— „Oxidarea substanţelor organice cu dioxigen-complecşi ca intermediari", de D. E. Martell (College Station).

— „Cinetica formării metaloporfirinei cu referinţe la mecanismul asistat de ioni metalici", de Tanaka (Nagoya).

— „Dioxigen-complecşii rutheniumului", de N. M. Taqui Khan (Hyderabad), Din R. S. România a fost menţionată în programul conferinţei comunicarea: „Regula octanţilor pentru corelarea între configuraţia absolută a aminelor chirale şi dicroismul circular al imidato-complecşilor de Cu(II)": de F. Kerek (Timişoara) şi G. Snatze (Bochum) şi următoarele postere:

„Studiu fizico-chimic al complexului de Pd(II) cu 1-amino-2,3-metoxi-4-clorbenzenul ca ligand", de C. Mandravel, Gr. Teodorescu, M. Guţul şi G. Teodorescu, (Bucureşti); „Derivaţi ai hidrazinei ca agenţi de chelare în bioanorganică şi chimia coordinativă", de Gh. Marcu, T. Marcu, D. Avramescu şi Cs. Waehelyi (Cluj-Napoca); „Noi chelaţi tetradentaţi de Co III cu derivaţi ai ß-dicetonei", de Gh. Marcu, Cs. Varhelyi, M. Abdel-Salam, Ei Abi, şi M. Somay (Cluj-Napoca); „Complecşi metalici cu derivaţi ai vitaminei B6, de S. Barbu şi V. Zaharia (Bucureşti); „Un nou model pentru structura cristalină: atomul celular", de E. Petrovici (Timişoara); „Structura unor varietăţi de silice ilustrată cu modelul celular al atomului"; de E. Petrovici şi I. Mihuţ (Timişoara); „Cinetica şi mecanismul reacţiei ionului magnetic cu cisteina": de M. Giurgiu (Cluj-Napoca); „Combinaţii complexe utilizate în sinteza oxizilor dubli cu proprietăţi luminiscente": de D. Macarovici M. Nemeş şi D. Polverezan (Cluj-Napoca).

Organizarea judicioasă a programului acestei manifestări stiinţifice a permis instalarea unui climat propice discuţiilor ştiinţifice fructuoase, în care au fost antrenaţi toţi participanţii.

CRISTINA MANDRAVEL

scurte comunicări

COSTEL SÂRBU, HORIA NAȘCU, TEODOR HODIȘAN, CANDIN LITEANU

Cromatografie pe strat subțire cu fluorescență pe bază de amestec de luminofori.

II. Utilizarea teoriei informației pentru evaluarea separării unor aldehide aromatice

În cromatografia pe strat subțire s-a propus de mai mult timp folosirea cantității de informație medie, $\bar{I}$ pentru estimarea separărilor amestecurilor multicomponente [1—3]. Astfel:

$$\bar{I} = -\sum_i p_i \lg_2 p_i, \qquad (1)$$

unde p_i este probabilitatea de a găsi o valoare $h \times R_f$ ($h \times R_f = 100 \times R_f$) într-un interval de valori (grup) i. În afară de această mărime s-au propus și alte criterii cantitative de estimare a calității separărilor cromatografice. Astfel, s-au propus criterii bazate pe rezoluție [4,5], pe relații din matematica statistică [6] și un criteriu mixt [7]. Toate aceste criterii țin cont de numărul și poziția componenților pe placa cromatografică și de rezoluția spoturilor adiacente, dar nici unul nu ține seama de culoarea, uneori diferită, alteori identică a zonelor separate.

Ținînd cont de faptul că cromatografia pe strat subțire este, astăzi, în primul rînd, o tehnică de separare și detecție calitativă și semicantitativă, pentru a putea evalua și compara două variante diferite de separare și identificare este importantă, după părerea noastră, atît selectivitatea (poziția spoturilor și lărgirea zonelor) și limita de detecție a metodei precum și culoarea spoturilor separate. Astfel, dacă două metode de detecție (vizualizare) duc la obținerea de culori diferite ale componenților separați, cu aceeași limită de detecție, metoda care permite obținerea unui număr cît mai mare de culori ale spoturilor este preferată

Aceasta, deoarece, la culori diferite, identificarea componenților separați se poate face nu numai după poziția lor ci și după culoare, în ultimul caz, posibilitatea de erori micșorîndu-se.

Lucrarea de față are drept scop, în afară de prezentarea unei metode noi de separare și detecție a unor aldehide aromatice, găsirea unui criteriu simplu, cantitativ de comparare a metodelor CSS nu numai din punctul de vedere al separării ci și din punctul de vedere al coloratiei spoturilor. Ca punct de plecare s-a ales cantitatea de informație medie, conform relației (1).

Întrucît cantitatea de informație $\bar{I}$ constituie o mărime ce reflectă capacitatea de separare și deci de identificare a două sau mai multe metode autorii au căutat să exprime și coloratia diferită sub formă de informație.

Chim. COSTEL SÂRBU și dr. chim. HORIA NAȘCU, Institutul politehnic-Cluj-Napoca. Facultatea de mecanică.
Dr. chim. TEODOR HODIȘAN și prof. dr. doc. CANDIN LITEANU, Universitatea, „Babeș-Bolyai"-Cluj-Napoca. Facultatea de chimie.

Astfel, se consideră informația medie $\bar{I}$ formată din doi termeni:

$$\bar{I} = \bar{I}_S + \bar{I}_D \qquad (2)$$

unde $\bar{I}_S$ este cantitatea de informație obținută prin separare și $\bar{I}_D$ cantitatea de informație obținută prin detecție datorită culorii. Ambele pot fi calculate cu ajutorul formulei lui Shannon pentru informația medie (1), obținîndu-se:

$$\bar{I} = -\sum_i p_i \lg_2 p_i - \sum_j p_j \lg_2 p_j, \qquad (3)$$

unde p_i este probabilitatea de a găsi o valoare $h \times R_f$ a unui component într-unul din grupurile i, obținute prin împărțirea domeniului de 100 unități $h \times R_f$ într-un număr i de părți egale (de exemplu, în cazul nostru în 10 părți egale), iar p_j este probabilitatea ca o culoare a unui component să aparțină uneia din cele j culori detectate vizual pe cromatogramă. Dacă pe o cromatogramă se distinge o singură culoare, există un singur „grup" j, așadar $p_j = 1$, $j = 1$ și $\bar{I}_D = 0$, iar:

$$\bar{I} = \bar{I}_S + \bar{I}_D = -\sum_i p_i \lg_2 p_i, \qquad (4)$$

adică informația medie este aceeași ca și în cazul în care nu se iau în considerare și culorile.

Modul de lucru

Faza staționară. S-au utilizat plăci gata preparate de silicagel F_{254} (obținute de la firma E. Merck, AG, Darmstadt, R.F.G.), plăci gata preparate de silicagel R (obținute de la Institutul de Chimie Cluj-Napoca), precum și plăci de silicagel R cu amestec de luminofori pe bază de fluorogermanat de magneziu (fluorescență roșie), silicat de zinc (fluorescență verde) și sulfură de zinc (fluorescență albastră) [8—10] (obținute de la Institutul de Chimie Cluj-Napoca).

Faza mobilă a fost în toate cazurile, benzenul, reactiv pentru cromatografie (Reactivul, București) fără o tratare prealabilă.

Reactivi. Componenții amestecului de separat: *o*-nitrobenzaldehidă, *m*-nitrobenzaldehidă, *p*-dimetilaminobenzaldehidă, vanilină, anisaldehidă și salicilaldehidă, toți reactivi p.a., au fost utilizați sub formă de soluție în acetonă 0,05% și s-au pipetat în volume de 3μl cu ajutorul unei micropipete de tip BRAND. Reactivii de vizualizare utilizați au fost soluție saturată de 2,4-difenilhidrazină în HCl 2N, respectiv soluție de ferocianură de potasiu 1%.

Aparatura. Developările s-au efectuat în camere N nesaturate, folosind plăci 20×20 cm neactivate și păstrînd aceeași distanță de migrare pentru toate tipurile de plăci. Ca sursă de lumină ultravioletă s-a folosit o lampă UV de tip Camag.

Detecția spoturilor pe plăcile cromatografice. După developare plăcile au fost uscate într-un curent de aer cald și apoi spoturile au fost observate sub lumină ultravioletă (254 nm) pe plăcile cu luminofori, iar plăcile simple de silicagel R au fost pulverizate fie numai cu soluție

Tabelul 1

DATELE PRIVIND SEPARAREA UNOR ALDEHIDE AROMATICE PE PLĂCI DE SILICAGEL F_{254}, SILICAGEL R ȘI PLĂCI DE SILICAGEL *R* IMPREGNATE CU AMESTEC DE LUMINOFORI. ÎN TOATE CAZURILE FAZA MOBILĂ A FOST BENZENUL.

Nr. crt.	Denumirea componentului	$h \times R_f$	Culoarea observată în vizibil și ultraviolet			
			plăci de silicagel R stropite cu DNFH*	plăci de silicagel R stropite cu DNFH* și ferocianură de potasiu	plăci de silicagel F_{254} (Merck)	plăci de silicagel R cu amestec de luminofori
1	*o*-Nitrobenzaldehidă	86	galbenă	verde	neagră	albastră-gri
2	*m*-Nitrobenzaldehidă	80	galbenă	verde	neagră	violetă
3	*p*-Dimetilaminobenzaldehidă	35	galbenă	galben-verde	neagră	galbenă
4	Vanilină	15	roz-portocaliu	mov	neagră	verde
5	Anisaldehidă	73	portocaliu	cărămiziu	neagră	albastră
6	Salicilaldehidă	91	portocaliu	portocaliu	neagră	gri

*DNFH — 2,4-dinitrofenilhidrazină.

Tabelul 2

REZULTATELE CALCULULUI INFORMAȚIEI MEDII OBȚINUTE PRIN SEPARARE, $\bar{I}_S$, RESPECTIV PRIN DETECȚIE, $\bar{I}_D$, PENTRU CELE PATRU METODE DE VIZUALIZARE DIFERITE, PRECUM ȘI INFORMAȚIA MEDIE TOTALĂ $\bar{I}$.

Nr. crt.	Tipul de placă	Detecția	Număr de culori observate	$\bar{I}_S^*$ (biți)	$\bar{I}_D^*$ (biți)	$\bar{I}^*$ (biți)
1	Plăci de silicagel F_{254} (Merck)	lumină UV (254 nm)	1	2,25	0	2,25
2	Plăci de silicagel R	stropire cu DNFH	3	2,25	1,46	3,71
3	Plăci de silicagel R	stropire cu DNFH și apoi cu ferocianură de potasiu	5	2,25	2,25	4,50
4	Plăci de silicagel R cu amestec de luminofori	lumină UV (254 nm)	6	2,25	2,58	4,83

* S-au calculat pe baza datelor din tabelul 1.

de 2,4 -dinitrofenilhidrazină, fie atît cu soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină cît și cu soluție de ferocianură de potasiu.

Rezultate și discuții

Valorile $h \times R_f$ și culorile obținute prin această metodă de separare și cele patru metode de detecție sînt prezentate comparativ în tabelul 1.

Se remarcă separarea completă a celor șase componenți și culorile diferite, obținute. S-a observat de asemenea că limita de detecție (vizual) pentru *o*-nitrobenzaldehidă, *m*-nitrobenzaldehidă și *p*-dimetilaminobenzaldehidă este pentru plăcile cu amestec de luminofori de $5 \cdot 10^{-8}$g per spot, pe cînd atît pe plăcile Merck de silicagel F_{254} cît și pe plăcile de silicagel R după pulverizare cu soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină și soluție de ferocianură de potasiu limita de detecție este $5 \cdot 10^{-7}$ g per spot.

Calculînd informația medie obținută în cazul metodelor de vizualizare amintite, cu ajutorul relației (2) se obțin (pentru grupurile i formate din cîte 10 unități $h \times R_f$ și grupurile j formate din culorile distinse vizual) rezultatele din tabelul 2. Se observă că apar diferențieri ale valorii $\bar{I}_D$, respectiv $\bar{I}$ datorate culorilor diferite. Valoarea $\bar{I}$ calculată cu relația (2) este utilă mai ales atunci cînd este vorba de straturi subțiri, solvenți sau condiții de separare diferite, combinate cu metode de vizualizare diferite.

Diferențele de valori $h \times R_f$ pe diferitele tipuri de plăci au fost nesemnificative pentru aceeași distanță de migrare, de aceea s-au considerat în toate cazurile aceleași.

Concluzii

Separarea și identificarea amestecurilor de aldehide aromatice utilizînd straturi subțiri de silicagel impregnate cu amestec de luminofori, se realizează și fără derivatizare prealabilă, permițînd obținerea unei informații medii mai ridicate.

Metoda de calcul a informației medii propusă, este utilă mai ales la compararea metodelor ce diferă prin straturile subțiri, solvenți, condițiile de separare, numărul de componenți, respectiv metodele de vizualizare folosite. Principiul propus, de folosire a cantității de informație medie pentru aprecierea specificității metodelor de detecție va putea fi utilizat și sub forma mărimilor calculate pe baza informației propuse într-o altă lucrare [11].

Bibliografie

1. HUBER, J. E. K., SMIT, H. C., Z. analyt. Chem., 245, 1969, p. 84.
2. SOUTO, J., GONZALES, A., J. Chromatog. Sci., 346, 1970, p. 274.
3. MASSART, D. L., J. Chromatog., 79, 1973, p. 157.
4. VIGDERGANZ, M. S., ANDREEV, L. A., IADROVA, O. G., Zhur. analit. Khim., 22, 1967, p. 265.
5. YANOVSKII, S. M., ALKNIS, O. N., Zhur analit. Khim. 27, 1972, p. 1834.
6. De CLERCQ, H., MASSART, D. L., J. Chromatog., 115, 1975, p. 1.
7. HODIȘAN, T., SÂRBU, C., NAȘCU, H., Rev. Chim., 31, 1980, p. 383.
8. GOCAN, S., SÂRBU, C., Brevet R.S.R. nr. 76494 (1979).
9. SÂRBU, C., HEGEDUS, J., MĂRUTOIU, C., Brevet R.S.R., nr. 76495 (1979).
10. SÂRBU, C., HODIȘAN, T., LITEANU, C., Rev. Chim., 32, nr. 6 1981, p. 589.
11. NAȘCU, H., SÂRBU, C., MORARU, E., HODISAN, T., Rev.Chim. 33 nr.6 1982,p.550.

Intrat în redacție: 27. VII. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A METASILICATULUI DE MAGNEZIU

Brevet R.S.R. nr. 74625

Invenția se referă la un procedeu de obținere a metasilicatului de magneziu.

Prin procedeul descris în invenție, se aduce în contact, sub agitare și la temperatura de 40– 50°C, soluție de clorură de magneziu cu soluție de metasilicat de sodiu, apoi precipitatul rezultat se filtrează, se spală cu apă distilată, se usucă la 105– 110°C și se calcinează la temperatura de 800– 900°C.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— se utilizează materii prime sub formă de soluții creînd posibilitatea de purificare preliminară;

— se obține un produs cu randament mare;

— se obține un produs sub formă de pulbere cristalină, cu puritate avansată.

Dosar nr. 89734 Int. Cl².: CO1B33/22
Data înregistrării: 21.03.1977 Titular: Combinatul chimic
Data publicării: 30.08.1980 Tîrnăveni, Județul Mureș

LIVIU ONICIU
CRISTIAN ONICIU

Progrese în electrosinteza organică

Noua strategie adoptată față de producția și consumul de energie obligă oamenii de știință și tehnologii la reevaluarea unor procedee industriale și la elaborarea altora, mai avantajoase economic și mai puțin energointensive. Multe din tehnologiile convenționale, astăzi în uz, sînt mari consumatoare de energie și, în căutarea unor replici mai economice, electrochimia modernă oferă multe soluții atrăgătoare, ba chiar net avantajoase. În cele ce urmează se va încerca o schițare a progreselor înregistrate, în ultimele aproape două decenii, în tehnologia electrochimică organică și se vor menționa cîteva dintre elementele ce trebuie luate în considerare la asigurarea progresului în domeniu [1,2].

Deși delimitările cronologice nete sînt riscante, schimbările survenite în tehnologie și gîndirea științifică se raportează, de obicei, la unele evenimente cruciale, bine localizate temporal și spațial.

În acest sens, debutul electrosintezei organice moderne se consideră anul 1965 [1], cînd la compania Monsanto a pornit producția de adiponitril, prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului după un procedeu pus la punct de M. Baizer. Tot acelei perioade îi aparține electrosinteza tetraetilplumbului, la Nalco, apoi răspîndirea altor tehnologii, apariția unor monografii, în care, pe lîngă simpla reducere sau oxidare, se acordau spații ample electrogenerării radicalilor, a radicalilor ionici, a ionilor organici, electrosintezelor bazate pe cuplări reductive sau oxidative, ciclizării electrochimice, sintezelor la care participă anodul sau catodul reactorului electrochimic (celulă de electroliză) etc.; se organizează congrese dedicate domeniului și problema dobîndește atenția academică necesară.

Anul 1973 marchează, și pentru industria chimică, o nouă eră, generată de scumpirea petrolului, larg folosit în producția de energie și în petrochimie. Tot în această perioadă devin mai severe normele pentru efluenții poluanți și se pune cu acuitate reconsiderarea tehnologiilor ineficiente. În ciuda unor evidențe stringente, nu sînt absente nici unele manifestări de conservatorism, generate de teama în fața noului și a riscurilor pe care le comportă acesta. În sfîrșit, criza de combustibil din 1973 a declanșat și adoptarea noii strategii în producția și consumul de energie.

Sînt vrednice de menționat o serie de studii consacrate electrosintezei organice și răspîndirii ei. Dintre acestea, se remarcă studiile din Anglia (D. Pletcher), S.U.A. (finanțat de Departamentul energiei) și R.F.G. (DACHEMA, întocmit la cererea Ministerului pentru cercetare și tehnologie). Cel mai complet și cel care abordează și cele mai multe laturi ale problemei este materialul elaborat la DACHEMA; pe lîngă aspectele generale, se trec în revistă stadiul actual al științei și tehnologiei, tendințele de dezvoltare și se fac propuneri de cercetare, schițîndu-se și unele tendințe posibile, speculative. Nu se neglijează nici economia de energie, combatarea poluării mediului ambiant, reciclarea unor materiale, perfecționarea condițiilor de muncă și beneficiile de perspectivă obținute din tehnologii care nu sînt încă net avantajoase.

Aplicațiile industriale ale electrosintezei organice trebuie să ia în considerație și aspecte specifice, cum ar fi scara producției: tonaj mare, mijlociu sau mic, acesta din urmă referindu-se la sinteză fină, medicamente ș.a. Apoi, în ce raport de economicitate se găsește tehnologia alternativă electrochimică cu tehnologiile existente, convenționale și ce tehnologii emergente se întrevăd din cea nouă? Este de mare interes și tipul de proces preconizat, și anume, dacă este bazat numai pe înlocuirea de oxidanți sau de reducători utilizați în tehnologiile convenționale, pe înlocuirea unei tehnologii în mai multe etape cu alta în etapă unică (rezolvarea în etapă unică reprezintă unul dintre avantajele esențiale ale electrosintezei organice) sau dacă în proces există etape chimice și electrochimice sau exclusiv electrochimice; deosebit de atractive energetic sînt procesele electrochimice împerecheate, unde electronii absorbiți de anod (oxidare) se pot ceda catodic, pentru reducerea altui compus. Se pune și problema extrapolării industriale (up-scaling) la viteza și volumul dorite și, nu în ultimul rînd, a compatibilității cu economia zonei geografice sau chiar a țării.

Următoarele fapte sînt relevante pentru caracterizarea generală a electrosintezei organice în lume.

Procesul cu cea mai mare producție (electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril la scara de 10^8 kg/an) a fost elaborat la o companie foarte mare (Monsanto).

Cel mai larg spectru de tehnologii electrochimice s-a dezvoltat în R.F.G., la compania BASF, iar cel mai mare număr de procese în funcție, deși la scară mică, se semnalează în India, unde familii de produse sînt obținute prin procedee similare. Se mai pot menționa și în Anglia cîteva tehnologii de nivel tehnic ridicat.

Succesul repurtat de electrosinteza organică modernă pare să aibă la bază o bună orientare a cercetării (cercetare fundamentală orientată, capabilă de finalizare tehnologică), de instruirea și specializarea cadrelor și de o bună colaborare între chimiști și tehnologi, încă din momentele primelor succese de laborator. Decisive sînt și înțelegerea și, deci, asumarea riscurilor unor eșecuri în cercetare și progresele înregistrate în tehnică (celule de electroliză — așa-numitele reactoare electrochimice —, membrane schimbătoare de ioni, electrozi etc.). În cele ce urmează se vor face succinte considerații asupra reactoarelor electrochimice utilizate în special în electrosinteza organică.

Alegerea materialului catodic constituie o sarcină relativ ușoară, deoarece polarizarea negativă conferă stabilitate la atacul corosiv. În mediu apos sau hidroorganic, se preferă metale sau aliaje, caracterizate prin supratensiunea mare la descărcarea ionilor de hidrogen și elemente cum sînt Pb, Hg, Sn, Zn, Cd sau grafit, amalgamele, aliajele Pb-Sn, Pb-Ca ș.a. constituind exemple de acest fel.

Spre deosebire de catod, anodul este solicitat în mod diferit, deoarece polarizarea pozitivă generează condiții severe de coroziune, soldate cu mari consumuri de materiale și, deci, ineficiență economică. Platina și titanul sau tantalul platinat constituie anozi utilizabili la scară de laborator, dar în tehnologia industrială se preferă plumbul și plumbul oxidat la PbO_2 sau aliat cu Ag, Sb, Tl în mediu ce conține H_2SO_4 și fier, oțel carbon, eventual Fe_3O_4 ș.a., în mediu de fosfat alcalin. Grafitul este utilizat în diverse varietăți, liber sau acoperit cu PbO_2, Ti, Ta ș.a., În medii alcaline, oțelul slab aliat, oțelul inoxidabil și nichelul (eventual oxid de nichel activat) sînt materiale cu bună rezistență anticorosivă. Anozi cu dimensiuni stabile se obțin prin depunerea pe titan a unui amestec de oxizi din care nu lipsesc metale nobile. Tot aici trebuie menționat MnO_2, pe care electrosorbția unor specii este neînsemnată, ceea ce permite, în anumite cazuri, renunțarea la membrana de separare interpolară.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeș Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. CRISTIAN ONICIU, Combinatul de îngrășăminte Tg.-Mureș.

Fondul electrochimic sau electrolitic este apos, hidroorganic sau organic aprotic. În apă se recurge la electroliți acizi (H_2SO_4, $HClO_4$), alcalini (M^IOH, NR_4OH) sau salini (săruri alcaline sau de tetraalchil/arilamoniu). Uneori, apa este adiționată de solvenți organici, cum ar fi metanolul, etanolul, izopropanolul, acetonitrilul, dimetilformamida etc.; în solvenți organici se utilizează, de obicei, săruri alcaline sau de azot cuaternar.

Separarea electrozilor se impune din mai multe motive: evitarea unor scurtcircuite chimice sau electrochimice, soldate cu diminuarea corespunzătoare a randamentului de curent, obținerea unor soluții concentrate în produs de reacție etc. Separatoarele interpolare (diafragme sau membrane cu funcție schimbătoare de ioni) trebuie să aibă rezistență chimică minimă, o bună stabilitate chimică și fizică, o rezistență mare la difuziunea speciilor implicate în reacții existente în anolit și catolit, dar o permeabilitate bună pentru ionii transportori de curent și un cost minim.

Separatoarele care aparțin mediilor poroase pot fi din ceramică, sticlă, materiale plastice, azbest, cauciuc microporos.

Separatoarele dotate cu funcție schimbătoare de ioni (așa-numitele membrane schimbătoare de ioni) au grosimi cuprinse între 0,1 și 1 mm și posedă rezistențe de 1,5 — 20 Ωcm^2. Ele se confecționează din polistiren reticulat cu dimetilbenezen sulfonat, copolimer fluorocarbonat sulfonat (NAFION), polimer de acid perfluorocarboxilic (ASAHI) și, mai recent, polibenzimidazolonă.

În figurile 1 — 7 sînt schițate cîteva reactoare electrochimice moderne, realizate în ultimele două decenii [3 — 13]; cu excepția celui din figura 2 (anod scufundat), toate sînt echipate cu electrozi bipolari și se caracterizează prin productivitate mare, deoarece permit exploatarea în regim de densi-

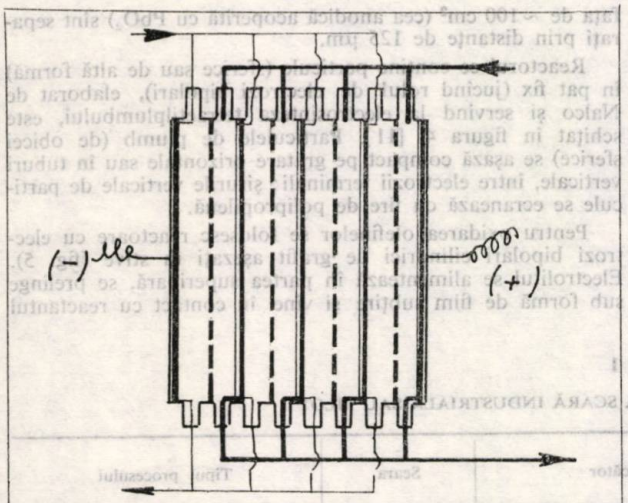


Fig. 1. Reactor filtru-presă (placă și ramă), cu electrozi bipolari, separați cu diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni.

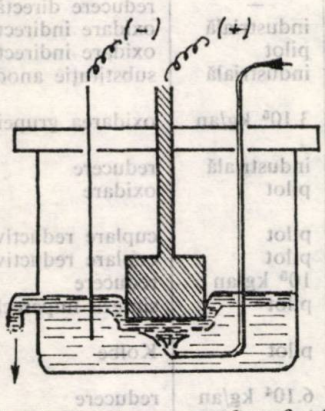


Fig. 2. Reactor cu anod scufundat.

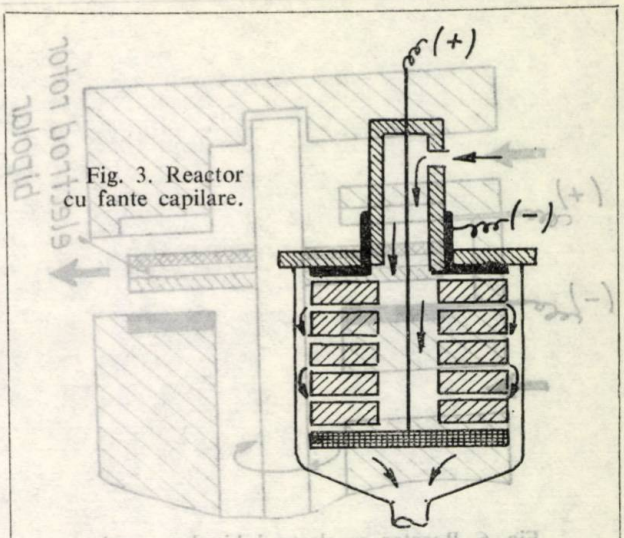


Fig. 3. Reactor cu fante capilare.

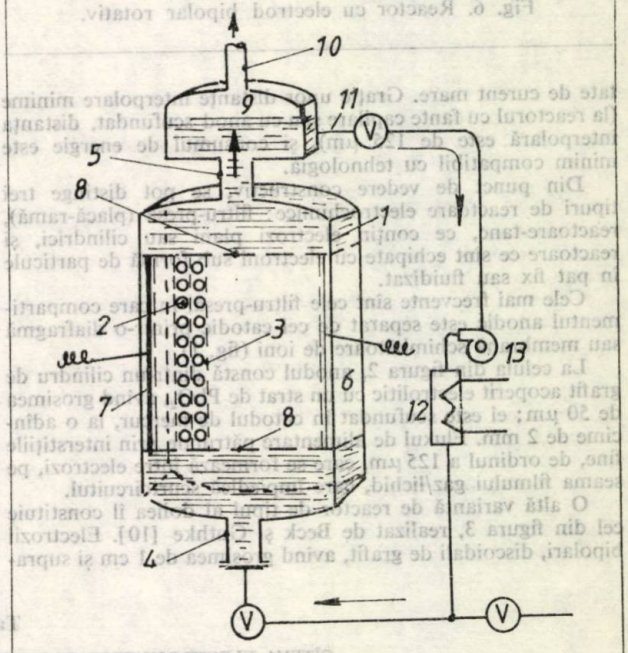


Fig. 4. Reactor cu pat fix (umplutură).

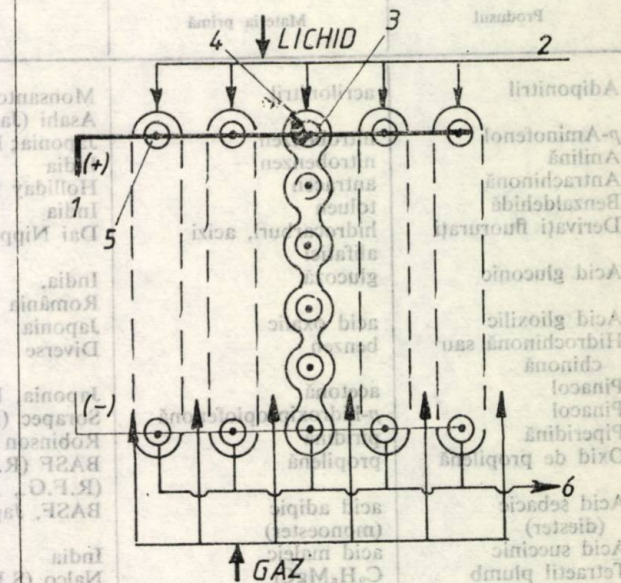


Fig. 5. Reactor cu film.

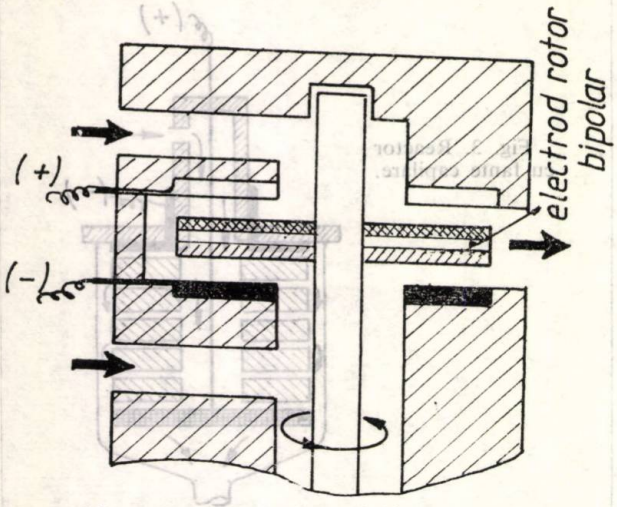


Fig. 6. Reactor cu electrod bipolar rotativ.

tate de curent mare. Graţie unor distanţe interpolare minime (la reactorul cu fante capilare sau cu anod scufundat, distanţa interpolară este de 125 μm), şi consumul de energie este minim compatibil cu tehnologia.

Din punct de vedere constructiv, se pot distinge trei tipuri de reactoare electrochimice: filtru-presă (placă-ramă), reactoare-tanc, ce conţin electrozi plani sau cilindrici, şi reactoare ce sînt echipate cu electroni sub formă de particule în pat fix sau fluidizat.

Cele mai frecvente sînt cele filtru-presă, în care compartimentul anodic este separat de cel catodic printr-o diafragmă sau membrană schimbătoare de ioni (fig. 1).

La celula din figura 2, anodul constă dintr-un cilindru de grafit acoperit electrolitic cu un strat de PbO_2, avînd grosimea de 50 μm; el este scufundat în catodul de mercur, la o adîncime de 2 mm. Fluxul de alimentare pătrunde prin interstiţiile fine, de ordinul a 125 μm, care se formează între electrozi, pe seama filmului gaz/lichid, care împiedică scurtcircuitul.

O altă variantă de reactor de tipul al doilea îl constituie cel din figura 3, realizat de Beck şi Guthke [10]. Electrozii bipolari, discoidali de grafit, avînd grosimea de 1 cm şi suprafaţa de ~100 cm² (cea anodică acoperită cu PbO_2) sînt separaţi prin distanţe de 125 μm.

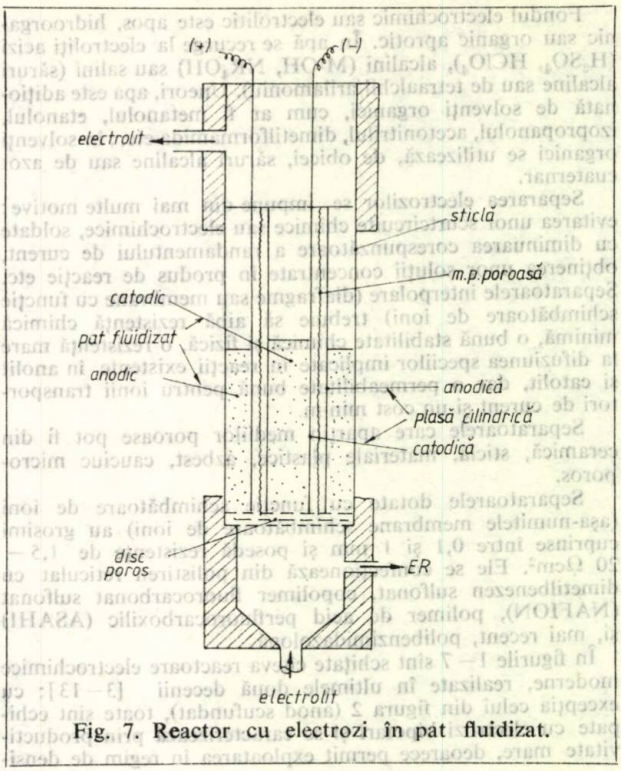


Fig. 7. Reactor cu electrozi în pat fluidizat.

Reactorul ce conţine particule (sferice sau de altă formă) în pat fix (jucînd rolul de electrozi bipolari), elaborat de Nalco şi servind la electrosinteza tetraetilplumbului, este schiţat în figura 4 [11]. Particulele de plumb (de obicei sferice) se aşază compact pe grătare orizontale sau în tuburi verticale, între electrozii terminali; şirurile verticale de particule se ecranează cu fire de polipropilenă.

Pentru oxidarea olefinelor se folosesc reactoare cu electrozi bipolari cilindrici de grafit aşezaţi în stive (fig. 5). Electrolitul se alimentează în partea superioară, se prelinge sub formă de film subţire şi vine în contact cu reactantul

Tabelul 1

CÎTEVA ELECTROSINTEZE ORGANICE LA SCARĂ INDUSTRIALĂ SAU PILOT

Produsul	Materia primă	Producător	Scara	Tipul procesului
Adiponitril	acrilonitril	Monsanto (S.U.A., Anglia)	10^8kg/an	cuplare reductivă
		Asahi (Japonia)	2.10^7 kg/an	(electrohidrodimerizare)
p-Aminofenol	nitrobenzen	Japonia; Holliday(Anglia)	industrială	rearanjarea reductivă
Anilină	nitrobenzen	India	—	reducere directă (Ti)
Antrachinonă	antracen	Holliday (Anglia)	industrială	oxidare indirectă
Benzaldehidă	toluen	India	pilot	oxidare indirectă (Mn)
Derivaţi fluoruraţi	hidrocarburi, acizi alifatici	Dai Nippon (Japonia)	industrială	substituţie anodică
Acid gluconic	glucoză	India, România	3.10^5 kg/an	oxidarea grupei funcţionale
Acid glioxilic	acid oxalic	Japonia	industrială	reducere
Hidrochinonă sau chinonă	benzen	Diverse	pilot	oxidare
Pinacol	acetonă	Japonia, BASF (R.F.G.)	pilot	cuplare reductivă
Pinacol	*p*-hidroxipropiofenonă	Sorapec (Franţa)	pilot	cuplare reductivă
Piperidină	piridină	Robinson Bros (Anglia)	10^5 kg/an	reducere
Oxid de propilenă	propilenă	BASF (R.F.G.) Attele (R.F.G., Anglia)	pilot	sinteză împerechiată
Acid sebacic (diester)	acid adipic (monoester)	BASF, Japonia, U.R.S.S.	pilot	Kolbe
Acid succinic	acid maleic	India	6.10^4 kg/an	reducere
Tetraetil plumb	C_2H_5MgCl	Nalco (S.U.A.)	industrială	oxidare anodică

gazos, alimentat la baza reactorului, realizîndu-se un bun transfer de masă.

Reactorul cu electrod-disc rotitor se utilizează în multe sinteze la Institutul central de cercetări electrochimice din India. El reprezintă o extrapolare tehnologică a electrodului-disc rotitor, utilizat în cercetarea cineticii de electrod şi oferă excelente viteze de transfer de masă, fiind deci, capabil de mari densităţi de curent. În figura 6 este redată schiţa reactorului-pompă cu electrod-disc rotitor bipolar [12]; mişcarea de rotaţie a electrodului are efect de pompă asupra fluxului de alimentare; o serie de parametri cinetici se pot ajusta folosind şi o pompă externă.

Un reactor ce recurge la electrozi în pat fluidizat este schiţat în figura 7 [13]. Suspensia de particule metalice sau metalizate, avînd dimensiunile cuprinse între 75 şi 1000 μm, este menţionată prin ajustarea debitului de alimentare.

Tabelul 1 reuneşte cîteva tehnologii din zecile folosite la scară industrială sau pilot.

În concluzie se poate afirma că electrosinteza organică reprezintă o ramură productivă alternativă destul de bine răspîndită şi că avantajele ei indiscutabile vor contribui la dezvoltarea ei viitoare. Pentru a atinge acest obiectiv, însă, este necesar un efort susţinut de specializare a cadrelor, de cercetare fundamentală, de acumulare a experienţei de proiectare şi o bună colaborare între chimişti şi tehnologi.

Bibliografie

1. DANLY, D. Electrochemical Processing (organic), în Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, **8**, 1980, p. 696.
2. BAIZER, M. M. J. Applied Electrochem., **10**, 1980, p. 285.
3. PICKETT, D. J. Electrochemical Reactor Design, Elsevier, Amsterdam-Oxford, New York, 1977.
4. KUHN, A. T. (ed.) Ind. Electrochem. Proces Elsevier, Amsterdam—London, New York, 1971.
5. KUHN, A. T. şi HOUGHTON, R. W. Topics in Pure and Applied Electrochemistry, Ed. by S. K. Rangarajan, SAEST, Karaikudi, India, 1975, p. 133.
6. GALLONE, P. Electrochim. Acta, **22**, 1977, p. 913.
7. BAIZER, M. M., (ed.) Organic Electrochemistry, M. Dekker Inc., New York, 1973.
8. FIOŞIN, M. Ia. Elektohimiia, **13**, 1, 1977, p. 3.
9. TOMILOV, A. P., FIOŞIN M. Ia. şi SMIRNOV, V. A. Elektrohimiceskii sintez organiceskih vescestv, Himiia, Leningrad, 1976.
10. BECK, F. şi GUTHKE, H. Chem. Ing. Technol., **41**, 1969, p. 943.
11. BRAITHWAITE, D. A., Brevet S.U.A., 3391067, 1968; BOTT, L. L. Brevet S.U.A., 3479274, 1969.
12. JANSSEN, R. E. W. şi MARSHALL, B. J., Chem. Eng., noiemb.-dec. 1976, p. 769.
13. BACKHURST, J. R. ş.c. J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 1600; SPAZIANTE P. M. şi TRAINI, C. Brevet S.U.A., 4019968, 1977.

Intrat în redacţie: 14. VI. 1982

STANDARDE DE STAT ANALIZATE ÎN PERIOADA 1—30 APRILIE 1982

Clasif. alfa-numerică	STAS	Denumirea standardului de stat şi decizia
1	2	3
L 14	5250—76	Carbonat de sodiu anhidru pentru uz fotografic şi cinematografic. Reconfirmare. Decizia nr. 259 din 24 aprilie 1982
G 2	7335/9—78	Protecţia contra coroziunii construcţiilor metalice îngropate. Protecţia catodică exterioară şi legarea la pămînt cu anozi reactivi de zinc. Prospecţii tehnice. Reconfirmare. Decizia nr. 253 din 24 aprilie 1982
L 14	10496—76	Fosfat diamoniu tehnic (Hidrogen fosfat diamoniu tehnic). Reconfirmare. Decizia nr. 283 din 28 aprilie 1982
L 14	10497—76	Fosfat monopotasic tehnic. Reconfirmare. Decizia nr. 283 din 27 aprilie 1982
L 23	8931—71	Cerneluri poligrafice. Determinarea timpului de scurgere. Reconfirmare. Decizia nr. 212 din 21 aprilie 1982
L 23	8939—71	Cerneluri poligrafice. Determinarea vîscozităţii Brookfield. Reconfirmare. Decizia nr. 212 din 21 aprilie 1982
L 51	10551—76	Răşini poliesterice nesaturate. Determinarea temperaturii maxime şi a timpului de creştere a temperaturii în procesul de întărire la 80°C. Reconfirmare. Decizia nr. 182 din 31 martie 1982
L 51	10553—76	Răşini pentru lacuri şi vopsele. Determinarea punctului de înmuiere prin metoda inel şi bilă Reconfirmare. Decizia nr. 182 din 31 martie 1982
L 51	10566—76	Răşini pentru lacuri şi vopsele. Determinarea densităţii. Metoda cu picnometrul. Reconfirmare. Decizia nr. 182 din 31 martie 1982
L 25	189—77	Săpun de rufe. Reconfirmare. Decizia nr. 182 din 31 martie 1982
L 14	2705—77	Azotit de sodiu tehnic. Reconfirmare. Decizia nr. 185 din 31 martie 1982
L 17	3239—68	Cărbune animal tehnic. Reconfirmare. Decizia nr. 132 din 22 martie 1982
L 14	4174—70	Azotat de sodiu pentru scopuri alimentare. Reconfirmare. Decizia nr. 130 din 22 martie 1982.
L 51	5872—76	Materiale plastice. Determinarea temperaturii de încovoiere sub sarcină. Reconfirmare. Decizia nr. 284 din 29 aprilie 1982
L 51	10567—76	Răşini epoxidice pentru turnare. Determinarea conţinutului de impurităţi mecanice. Reconfirmare. Decizia nr. 284 din 29 aprilie 1982
L 21	11136—78	Ortosecundar butilfenol tehnic. Reconfirmare. Decizia nr. 300 din 30 aprilie 1982
L 53	9117/3—78	Răşină ureo-formaldehidică modificată pentru hîrtie. Reconfirmare. Decizia nr. 300 din 30 aprilie 1982

Revista „Standardizarea Română“ 35, nr. 7, 1982.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Capacități excedentare în producția fibrelor sintetice a țărilor vest-europene

Dintr-o analiză efectuată asupra evoluției producției și consumului de fibre artificiale și sintetice în țările vest-europene a rezultat că consumul acestora a evoluat ca și în industria textilă, urmînd în al doilea semestru al anului 1981 aceeași curbă de regres ca și întreaga economie a acestor țări. În aceeași perioadă s-a remarcat, de asemenea, un regres și în industria anvelopelor, un important consumator de fibre artificiale și sintetice. Pe ansamblul industriei textile vest-europene se constată, în 1981, o scădere de 8% în comparație cu nivelul producției anului 1980, scădere ce se reflectă practic și în consumul de fibre artificiale și sintetice.

Consumul de fibre artificiale al țărilor vest-europene a crescut în anul 1981 cu 5% față de anul 1980, iar cea de fibre sintetice cu 8%, nu datorită creșterii producției industriei textile, ci datorită unei situații conjuncturale, și anume aceea a devalorizării monedelor vest-europene în raport cu dolarul.

Această conjunctură a dus la reducerea importului de fibre din S.U.A. și acoperirea necesarului de fibre cu produse din producția proprie.

Producția de fibre artificiale a țărilor vest-europene a crescut în anul 1981 cu 3%, față de anul 1980, respectiv de la 2 935 000 la 3 055 000 t. Cu toată creșterea realizată, această producție nu a atins nivelul producției obținute în anul 1979, care a fost de 3 268 000 t. Gradul de utilizare a capacităților de producție a crescut de la 70% în anul 1980 la 75% în anul 1981, parțial datorită creșterii producției, și parțial datorită dezafectării unor capacități de producție, care, folosind tehnologii depășite, au fost închise.

În S.U.A., producția de fibre chimice a crescut în anul 1981 cu numai 1%, atingînd 3 935 000 t, iar în Japonia a scăzut cu 2%, de la 1 811 000 t, în 1980, la 1 771 000 t, în 1981.

Producția mondială de fibre chimice estimată în anul 1981 la 14 700 000 t a marcat o creștere de 3% față de anul 1980, datorită în principal creșterilor mai mari realizate în țările socialiste.

Din totalul producției de fibre chimice producția mondială de fibre celulozice a scăzut în anul 1981 cu 4%, în timp ce producția mondială de fire și fibre sintetice a crescut cu 4%. Structura producției mondiale de fire și fibre sintetice (exprimată în %) s-a modificat în ultimii șase ani așa cum se arată în tabelul 1.

Tabelul 1

	1975	1980	1981
Fire	51	45	45
Fibre	49	55	55
Total	100	100	100
din care			
Poliamide	33	29	26
Poliesteri	45	48	49
Acrilice	19	19	19
Polipropilenice și altele	3	4	4

Evoluția producției mondiale de fire și fibre chimice a evoluat în ultimul deceniu, așa cum rezultă din tabelul 2.

Repartiția geografică a producției mondiale de fire și fibre sintetice după natura polimerilor (exprimată în %) a evoluat în ultimii 6 ani așa cum se prezintă în tabelul 3.

Din examinarea acestor date rezultă că ponderea producției de fire și fibre sintetice a țărilor capitaliste dezvoltate este în

Tabelul 2

Anul	Celulozice, mii t		Sintetice, mii t	
	fire	fibre	fire	fibre
1970	1 391	2 194	2 398	2 411
1971	1 398	2 219	2 881	2 827
1972	1 343	2 393	3 235	3 276
1975	1 142	2 068	3 790	3 671
1978	1 165	2 447	4 699	5 516
1980	1 162	2 418	4 840	5 863
1981	1 150	2 445	4 962	6 184
1981/1980	—1%	+1%	+3%	+5%

Tabelul 3

	1975	1980	1981
Poliamide			
Europa de vest	25	20	20
S.U.A.	35	34	33
Japonia	11	10	10
Restul lumii	29	36	37
Total producție, mii t	2 445	3 118	3 149
Poliesteri			
Europa de vest	19	14	14
S.U.A.	41	36	35
Japonia	13	12	12
Restul lumii	27	38	39
Total producție, mii t	3 359	5 090	5 400
Acrilice			
Europa de vest	38	33	35
S.U.A.	17	17	17
Japonia	17	17	17
Restul lumii	28	33	33
Total producție, mii t	1 401	2 046	2 112

scădere, ca urmare a realizării unor capacități proprii tot mai mari în țările socialiste, precum și în țările în curs de dezvoltare. În aceste condiții, țările vest-europene rămîn cu un excedent de capacitate ce nu se întrevede a fi utilizat în viitorul apropiat.

ECN nr. 1018/1982

M.L.

Industria de materiale plastice vest-europeană trece printr-o puternică criză

Existența unor capacități de producție ce depășește cu mult necesarul de materiale plastice al țărilor vest-europene, asociată cu existența unor stocuri foarte mari de polimeri ce nu sînt prelucrați în produse finite, ca urmare a recesiunii economice prin care trec țările vest-europene, și cu concurența pe care o fac pe piața vest-europeană noii producători de polimeri din Orientul Mijlociu a adus industria de materiale plastice într-o situație neîntîlnită pînă acum, în care costurile de producție depășesc în unele cazuri prețurile ce se oferă pe piață pentru polimeri.

Tabelul 1

Produsul	Preţ de producţie		Preţul pieţei	
	febr.	mart.	febr.	mart.
Polietilenă de înaltă densitate:				
— pentru injecţii	2,55	2,55	2,30—2,45	2,20—2,45
— pentru extrudere	2,65—2,75	2,65—2,75	2,40—2,60	2,40—2,60
pentru suflare	2,65—2,70	2,40—2,55	2,40—2,50	2,30—2,50
Polietilenă de densitate joasă pentru filme	2,10—2,20	2,10	1,95—2,05	1,90—2,00
Polipropilenă:				
— pentru rafie	2,20—2,25	2,10—2,20	2,00—2,05	1,77—210
— pentru injecţie	2,40	2,40	2,10—2,20	2,10—2,20
— copolimeri	2,45	2,45	2,35	2,35
Polistiren				
— de uz general	2,40	2,30—2,40	2,10—2,15	2,15
— rezistent la foc	2,55—2,75	2,55—2,75	2,40	2,40
Policlorură de vinil				
— pentru conducte	1,40—1,50	1,40—1,50	1,30—1,40	12,0—1,25
— pentru turnare	2,30	2,15—2,20	2,10—2,20	2,10—2,20

În tabelul 1 se indică pentru principalii polimeri preţurile de producţie ale producătorilor şi preţurile ce se oferă pe piaţa materialelor plastice din R. F. G. (în mărci/kg) în lunile februarie şi martie 1982.

Din examinarea acestui tabel rezultă că în primul trimestru al anului 1982, în timp ce preţurile de livrare ale pieţei s-au menţinut la acelaşi nivel, preţurile de producţie ale producătorilor, care au inclus şi un beneficiu, sînt mai mari, aşa încît continuarea producţiei se realizează fie cu un beneficiu extrem de redus, ce tinde către zero, fie chiar cu pierderi.

Această situaţie a dus la închiderea multor instalaţii ce au costuri de fabricaţie mai mari şi la restrîngerea producţiei marilor companii la un număr mai restrîns de sortimente la care se poate asigura producţie fără pierderi.

Producătorii de materiale plastice speră să obţină, pe măsura epuizării stocurilor, preţuri mai mari pentru polimerii produşi care să le asigure acoperirea costurilor şi beneficii minime, dar pentru anul acesta specialiştii întrevăd o foarte mică creştere a preţurilor pieţei, aşa încît producătorii îşi reanalizează procedeele şi instalaţiile pentru obţinerea polimerilor cu costuri cît mai mici.

M.L.

ECN nr. 1022/1982

Biotehnologia, subramura industriei chimice cu cea mai dinamică dezvoltare

În ultimele luni, multe companii chimice mari din ţările capitaliste au început să dezvolte noi centre de cercetări biotehnologice, pornind de la premisa că această nouă subramură a industriei chimice va prezenta cele mai largi perspective de dezvoltare în viitorul apropiat. Printre acestea se enumeră Du Pont, Schell, BASF, Schering etc.

Denumită uneori şi inginerie genetică, această nouă subramură foloseşte microorganisme vii sau celule de plante sau animale sau componenţii acestora, ca, de exemplu, enzime sau membrane, pentru a transforma, sintetiza, degrada sau concentra anumite substanţe. Datorită posibilităţilor multiple (cunoscute în prezent doar parţial) pe care biotehnologia le oferă, procedeele biotehnologice se prevăd a fi utilizate în numeroase ramuri industriale şi în agricultură. Studiile şi cercetările efectuate pînă acum, din care unele au rămas cu ani în urmă simple curiozităţi de laborator, vor juca un rol important în viitor, în viaţa de fiecare zi a omenirii.

Una dintre metodele de a transfera sau de a amesteca materialul genetic din celule constă în hibridizare. Această tehnică constă, de fapt, din a introduce conţinutul a două sau mai multe celule într-o singură celulă. Celula hibridă rezultată este supusă înmulţirii şi manifestă caracteristicile fiecăreia dintre celulele din care s-a format. Cel mai răsunător succes al acestei tehnici este obţinerea de anticorpi monoclonali. Noile utilizări ale anticorpilor monoclonali sînt următoarele:

— noi posibilităţi de diagnostic prin detectarea uneia dintre sutele de substanţe fluide din organism;

— noi posibilităţi de diagnostic vizual prin introducerea unui element radioactiv în anticorpi, care introdus în organism face posibilă vizualizarea organelor în care anticorpii se concentrează;

— noi căi terapeutice prin legarea de substanţe medicamentoase la anticorpi, ce se concentrează în anumite ţesuturi, ca, de exemplu, în tumori, asigurînd o concentraţie mare de medicamente în aceste ţesuturi.

Datorită posibilităţilor largi pe care le are biotehnologia, teoretic întregul spectru de substanţe chimice organice, este posibilă obţinerea prin metode biologice a oricărei substanţe organice, ca: arome, parfumuri, materiale plastice, medicamente, pesticide, solvenţi etc. Insulina, de exemplu, se poate produce pe mai multe căi. Acum două decenii s-a demonstrat că este posibilă sinteza insulinei prin sinteză chimică, dar costul produsului astfel obţinut nu a permis industrializarea procedeului, insulina preparîndu-se, în continuare, prin extracţie din pancreasul de bovine sau porcine. Şi aceasta, datorită faptului că insulina de origine animală are o structură chimică îndeajuns de apropiată de cea umană, ceea ce permite utilizarea ei la aproximativ 95% din bolnavii de diabet insulino-dependenţi.

Creşterea necesarului de insulină al omenirii a determinat pe cercetători să încerce şi alte procedee de obţinere a insulinei prin culturi de ţesuturi. Celulele pancreatice au fost introduse în flacoane de sticlă umplute cu substanţe nutritive fluide şi menţinute în condiţii de temperatură care să permită reproducerea celulelor. După multiplicare, insulina se extrage din aceste ţesuturi prin metode uzuale. Posibilităţile de obţinere a insulinei prin acest procedeu sînt, totuşi, limitate.

Biotehnologia a pus la punct o metodă mult mai ingenioasă de obţinere a insulinei, care se poate produce acum în cantităţi practic nelimitate. Noua metodă constă din realizarea unor microorganisme în care sînt introduse genele umane producătoare de insulină.

În prezent, biotehnologia se ocupă, cu perspective deosebit de interesante, de acele produse la obţinerea cărora tehnologiile actuale nu sînt competitive, şi anume la obţinerea de proteine.

Proteinele cele mai utile pentru industria de medicamente sînt acelea ce conţin 20—30 aminoacizi în lanţ, întrucît pe această cale se pot obţine enzime cu proprietăţi dintre cele mai diferite.

În afara utilizării lor ca reactivi de mare specificitate pentru confirmarea unor maladii, unele enzime se preconizează că

vor avea o mare utilitate terapeutică, cum ar fi urokineza, o enzimă ce dizolvă emboliile și care a început să fie utilizată în acest scop atît în Europa și Japonia, cît și în S.U.A.
Anticorpii obținuți tot prin modificări genetice vor fi din ce în ce mai larg utilizați în scopuri terapeutice și, în special, în cancer.
Prin legarea unor medicamente ce distrug celulele la anticorpii specifici celulei canceroase, medicamentele anticanceroase vor fi dirijate în organism în mod selectiv în celulele canceroase. Tot prin metode similare vor fi preparate vaccinuri împotriva paraziților protozoare și a virusurilor care nu pot fi crescuți în culturi în cantități suficiente pentru o producție industrială, precum și vaccinuri eficace împotriva malariei și a hepatitei, care afectează sute de milioane de oameni anual.
Folosind tehnica recombinării DNA în S.U.A., s-a obținut în culturi de țesuturi mamare un antigen împotriva hepatitei B cu randamente foarte bune. Acest antigen poate fi utilizat atît pentru testarea purtătorilor de virusuri din donatorii de sînge, cît și ca vaccin. Spre deosebire de procedeele convenționale de obținere a vaccinurilor, la care există oricînd riscul unei infecții, în noua metodă acest risc este cu desăvîrșire evitat.
Efectul social al acestor noi tehnologii este deosebit, iar cel economic este apreciat la o valoare a producției de multe miliarde de dolari, în momentul în care producția insulinei, a hormonilor de creștere și a agenților antivirali și anticanceroși se va realiza pe scară industrială și va deveni o realitate. Ele încă nu pot fi aplicate pe scară largă nu datorită unor dificultăți tehnologice, ci datorită faptului că cercetările farmacologice și chimice necesare demonstrării eficacității terapeutice a acestor produse sînt activități de lungă durată.
Un exemplu de industrializare a procedeelor de recombinare a DNA îl constituie producția de interferon ca medicament antigripal.
În urma cercetărilor chimice efectuate în Anglia sub coordonarea Consiliului de cercetări medicale, a rezultat că interferonul produs de compania Biogen pe baza tehnologiei puse la punct de Centrul de cercetări al acesteia din Geneva este activ în prevenirea virusului gripei obișnuite.
Testele au fost făcute cu 41 de pacienți, care au fost infectați cu un virus ce provoacă răceală și tulburări respiratorii. Dintre aceștia la 19 pacienți li s-a pulverizat interferon pe nas, înaintea infectării. Nici unul dintre aceștia nu a prezentat după infectare simptome de răceală, în timp ce la 9 din restul pacienților infectați simptomele bolii au apărut. În ceea ce privește studiile de toleranță ale interferonului ele sînt, de asemenea, satisfăcătoare.
Deși aceste rezultate sînt semnificative, ele nu sînt și concludente. În prezent se continuă cercetările cu privire la repetabilitatea îmbolnăvirii și la activitatea interferonului împotriva altor tipuri de virusuri ale gripei.
Interferonul utilizat în experimentări a fost de tipul alfa 2 de leucocite umane și a fost obținut cu ajutorul unor celule de *Escherichia coli* modificate genetic. Compania Schering testează în paralel interferonul obținut din leucocite umane la 15 maladii virotice, printre care hepatita și scleroza multiplă, precum și la mai multe tipuri de cancer.
În Japonia, compania Nippon-Roche împreună cu compania Takeda Chemical Industries au construit o instalație pentru obținerea interferonului, cu o capacitate de producție de 100 mrd. unități lunar, pentru experimentări clinice. Procedeul de obținere a interferonului este cel de recombinare a DNA, pus la punct de companiile elvețiene Roche și Genentech.
Acest interferon va fi testat mai întîi în S.U.A. și apoi în Japonia. Cantitățile produse vor permite tratamentul cu interferon la 5 000 de pacienți, precum și multiple experimentări pe animale. Costul total al instalației descrise este de 6,3 mil dolari.
O altă companie japoneză, Hayaschibara Biochemical Laboratories, care produce din anul 1981 interferon într-o instalație cu o capacitate de producție de 300 mrd. unități anual, își dublează capacitatea de producție în cursul acestui an, valoarea investiției fiind estimată la 9,24 mil. dolari.
Procedeul utilizat de această companie este cel convențional pe culturi de țesuturi de hamster.

Principalele caracteristici ale biotehnologiei, care în actuala conjunctură economică mondială stimulează dezvoltarea rapidă a acesteia, sînt următoarele:

— ca materii prime se folosește, în principal, biomasa care se regenerează continuu;

— drept condiții de lucru se folosesc temperaturi și presiuni fiziologice, cu un consum extrem de redus de energie, în comparație cu tehnologiile chimice actuale, care folosesc presiuni și temperaturi ridicate, ce implică în mod inerent consumuri energetice mari.

Obținerea pe cale biologică a produselor chimice organice depinde, însă, de o serie de factori care nu pot fi prevăzuți întotdeauna din timp. Un exemplu în această privință îl constituie imperativul principal actual al omenirii, și anume acela de a găsi noi materii prime care să înlocuiască țițeiul. În această extrem de complexă problemă pentru moment biotehnologia nu poate oferi decît un singur produs, și anume etanolul. Pentru obținerea lui sînt necesare, însă, uriașe cantități de biomasă, care nu se poate obține decît în anumite zone pe glob. Alcoolul etilic poate înlocui parțial benzina și poate prin deshidratare să fie transformat în etilenă, ce constituie, în prezent, materia primă de bază pentru circa 50% din întreaga producție de produse chimice organice. Brazilia a început să producă etilenă din alcool etilic, dar ea dispune de imense cantități de biomasă.
Un domeniu de perspectivă al biotehnologiei îl constituie valorificarea celulozei prin procedee eficiente. Deocamdată în această direcție cercetările sînt abia la început.
O a treia categorie de produse (în afara proteinelor și a hidraților de carbon) o constituie o gamă de peste 5 000 de produse organice simple, hidrogenul, precum și obținerea unor substanțe complexe, ca vitaminele și antibioticele.
În industria de medicamente, de exemplu, o mare parte din sintezele chimice se prevede a fi înlocuite cu procedee biotehnologice. Astfel, acetaminofenolul analgeticul cel mai larg răspîndit după acidul acetilsalicilic, se poate obține pornind de la anilină prin două trepte de biosinteză, cu ajutorul unor mucegaiuri.
O altă cercetare interesantă este obținerea etilenglicolului din etilenă pe cale enzimatică. Obținerea pe cale industrială, însă, implică modificări genetice în microorganismul folosit pentru ca enzima necesară să fie produsă în cantități cît mai mari. Deocamdată, noul procedeu de obținere pe cale enzimatică a etilenglicolului din etilenă a fost pus la punct numai în faza de laborator.
În ceea ce privește producția de proteine cu ajutorul drojdiilor sau al bacteriilor, pentru care tehnologia este pusă la punct, aceasta nu este aplicată industrial pe scară largă, datorită costurilor mai mari decît ale proteinelor din soia. Cercetările sînt orientate în prezent spre obținerea de proteine monocelulare din reziduuri organice, cum sînt, de exemplu, apele reziduale menajere sau cele rezultate de la fabricarea celulozei (care se aplică industrial de aproape două decenii), precum și spre folosirea unor materii prime mai ieftine, ca, de exemplu, metanolul rezultat din metan sau din biomasă.
Cercetările efectuate în domeniul biotehnologiei apar atît de promițătoare, încît marile concerne chimice cheltuiesc cu cercetarea în acest domeniu an de an sume tot mai mari. Astfel, compania nord-americană Du Pont, care a cheltuit 17% din valoarea vînzărilor în anul 1980 în acest scop, a cheltuit în anul 1981 20% din această valoare, iar în anul 1982 a prevăzut să cheltuiască 25%, respectiv 760 mil. dolari. Prin aplicarea rezultatelor acestor cercetări pe scară industrială, profilul companiei se va modifica substanțial.
În afara obținerii de produse chimice pe cale enzimatică în locul celei de sinteză, și în afara obținerii unor medicamente noi cu o eficacitate sporită, companaia speră să obțină rezultate interesante și în domeniul agrochimiei. Pe această linie se speră să se obțină cereale rezistente la unele boli sau insecte, la temperaturi excesive, la secetă, într-un cuvînt sporuri importante de producție pe cale biologică. Tot în cadrul acestei activități, deși problema este deosebit de complexă, se studiază posibilitatea realizării unor sorturi de cereale care să-și fixeze azotul atmosferic singure, pentru a nu mai necesita îngrășăminte cu azot, mari consumatoare de energie.

Oricum, biotehnologia trebuie considerată ca o tehnologie de vîrf și, ca atare, se va dezvolta în cadrul companiilor chimice cu experiență în sinteza fină și în biosinteză. Ea va deveni, după părerea unor specialiști, pînă la sfîrșitul acestui secol, o subramură de bază, a industriei chimice, așa cum a fost petrochimia în anii '60 și '70. Pentru dezvoltarea acestei subramuri chiar în prezent centrele de cercetări specializate din industrie colaborează cu centrele de cercetări din învățămînt, întrucît pentru multe din temele propuse cu finalitate practică sînt necesare ample cercetări fundamentale în domeniul geneticii.

Cu toate dificultățile întîmpinate pînă acum și cu toate că rezultatele practice ale activității de cercetare din domeniul biotehnologiei sînt încă foarte modeste, amploarea pe care a luat-o cercetarea în acest domeniu în ultimii ani permite să se tragă concluzia că omenirea va reuși într-un viitor nu prea îndepărtat să stăpînească procedeele biologice în așa măsură încît să-și acopere cel puțin parțial necesarul de produse pe această cale.

ECN nr. 1022/1982

M.L.

• tehnico-științifice

Noi căi de reducere a consumului de energie la fabricarea acidului fosforic

Compania nord-americană Gulf Design a studiat optimizarea fabricării acidului fosforic din punct de vedere energetic, analizînd în fiecare fază metodele și utilajele ce permit realizarea unor consumuri energetice minime.

Din studiile făcute a rezultat că în cazul unei instalații de acid fosforic de 1300 t/zi P_2O_5, consumul total de energie electrică se repartizează pe faze de fabricație, după cum urmează:

- la măcinarea rocilor fosfatice: 41%
- la reacție: 22%
- la evaporare: 19%;
- la filtrare: 12%;
- la depozitare și
- restul operațiilor: 6%.

Ținînd seama de faptul că aproape jumătate din consumul total de energie electrică se consumă la măcinarea rocilor, atenția specialiștilor s-a concentrat asupra acestei faze.

Din experimentările efectuate a rezultat că economiile de energie cele mai mari se obțin înlocuind moara cu bile cu o moară cu bare. Astfel, la o măcinare de 165 t/h rocă fosfatică uscată, moara cu bare consumă 1750 CP, în timp ce moara cu bile consumă, la același debit, 3000 CP. De obicei, după măcinarea și sortarea granulelor măcinate într-o moară cu bare, ele sînt măcinate în continuare la moara cu bile pînă la mărimea dorită. Oricum, încercările efectuate cu fosfați nemăcinați au dus la concluzia că economia de energie realizată prin renunțarea la operația de măcinare, la prețurile actuale, nu reprezintă nici jumătate din valoarea pierderilor în P_2O_5 care apar în această situație. În ceea ce privește reacția propriu-zisă de formare a acidului fosforic prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, compania Gulf Design afirmă că reactorul izotermic folosit de aceasta asigură un consum energetic mai redus decît reactoarele convenționale cu mai multe compartimente. Reactorul izotermic este astfel conceput încît permite creșterea controlată a cristalelor de sulfat de calciu dihidrat, condiții care asigură un indice de recuperare maximă a acidului fosforic.

Temperatura optimă în reactor și contactul foarte intim între acidul sulfuric și roca fosfatică se obține printr-o recirculare intensă a masei de reacție și o răcire a acesteia în afara reactorului. În timpul recirculării are loc și o evaporare rapidă sub vid, care valorifică în modul cel mai rațional căldura de reacție. Durata de recirculare a masei de reacție este de sub un minut, situație în care amestecarea reactanților este de șase ori mai bună decît în cele mai noi tipuri de reactoare multicompartimentate.

Reactorul izoterm este de fapt un simplu vas de reacție, avînd deci un singur compartiment, și este echipat cu un singur dispozitiv de amestecare, care consumă numai o pătrime din energia necesară la reactoarele multicompartimentate.

O altă cale de reducere a consumurilor energetice în faza de reacție constă din înlocuirea pompelor de vid cu ejectoare cu abur. În această fază autorii procedeului apreciază că mai sînt posibile noi reduceri de energie prin folosirea pompelor de căldură.

La faza de filtrare necesară separării acidului fosforic de sulfatul de calciu, unde se consumă circa 12% din consumul total de energie, se apreciază că posibilitățile de reducere a consumului de energie sînt destul de limitate, consumul putînd fi redus numai prin folosirea unor pompe corespunzătoare.

În studiile făcute o atenție deosebită a fost acordată reducerii consumului de energie la faza de evaporare. Prima posibilitate de economisire constă din refolosirea apei din bazinul condensatorului barometric. Luată vara la temperatura de 35°C, ea este folosită ca atare la condensatorul barometric al evaporatorului de 54% P_2O_5, de unde rezultă la temperatura de 39°C. Această apă este colectată și folosită ca apă de răcire atît la condensatorul barometric al evaporatorului de 40% P_2O_5, cît și la cel al reactorului izotermic.

Din aceste două condensatoare barometrice apa rezultă la temperatura de 60°C și este folosită ca atare ca apă de spălare a filtrelor de sulfat de calciu. În acest mod, consumul de apă al instalației se reduce cu circa 30%. Înainte de a fi folosită la spălările menționate, conținutul caloric al acestor ape colectate de la cele două condensatoare barometrice menționate poate fi valorificat pentru vaporizarea amoniacului necesar unei producții de 100 t/zi fosfat de amoniu, ceea ce reprezintă de fapt o reducere a costului fosfatului diamonic cu 2 dolari/t.

În viitor, se preconizează folosirea acestei călduri prin utilizarea apei calde la obținerea aburului, proces prin care costul aburului se reduce cu circa 12% în comparație cu folosirea apei reci, sau ca sursă de căldură pentru concentrarea acidului fosforic de la 29% P_2O_5 la 40% P_2O_5, în locul aburului.

Tot în vederea economisirii energiei, în instalațiile noi se prevede un control foarte riguros al debitelor de apă în condensatoarele barometrice, întrucît din practică a rezultat că debitul de apă al acestora este, de obicei, supradimensionat cu 20—30%.

Un ultim punct din secția de evaporare a instalației de acid fosforic la care s-au adus îmbunătățiri energetice este noul separator proiectat de compania menționată, în care gazele circulînd pe o traiectorie în formă de spirală pierderile de presiune sînt minime.

Un control riguros și adecvat al vacuumului realizat de ejectoarele cu abur a permis, de asemenea, o reducere importantă a consumului de abur (aproape 50%).

În viitor, se preconizează folosirea pompelor de căldură pentru evaporarea apei în evaporatoarele de 40% și de 54% P_2O_5. Pînă în prezent nu există suficientă experiență în realizarea unor pompe de căldură cu schimbătoare de căldură din grafit, necesare în fabricația acidului fosforic, dar se apreciază că în viitorul nu prea îndepărtat pompele de căldură vor fi eficiente și în industria acidului fosforic.

Progresele rapide înregistrate în ultimii ani în controlul electronic al funcționării pompelor și al electromotoarelor vor permite, de asemenea, reduceri importante de consumuri energetice, care se apreciază că vor compensa creșterea costului materiilor prime, astfel ca prețul acidului fosforic și, respectiv, al îngrășămintelor fosfatice să permită utilizarea acestora în agricultură la necesarul real.

Phosph. Pottas. 117/1982

M.L.

Noi tipuri de îngrășăminte lichide

Îngrășămintele lichide sînt folosite de mai mulți ani în numeroase țări datorită avantajelor pe care le prezintă în comparație cu îngrășămintele solide granulate, și anume:

— se pot obține din materii prime mai ieftine;

— pot fi administrate în sol cu mai multă precizie decît cele solide;

— pot fi mai ușor amestecate cu antidăunători sau cu microelemente și înglobate în sol printr-o singură operație;

— sînt mai ușor de manipulat decît materialele solide.

Ele prezintă, însă, și următoarele dezavantaje:

— necesită rezervoare de depozitare;

— necesită echipament de administrare;

— la temperaturi coborîte se solidifică sau devin foarte vîscoase.

Îngrășămintele lichide sînt de două feluri: soluții sau suspensii. Dintre acestea, în ultimul deceniu suspensiile au constituit forma cea mai solicitată de îngrășăminte lichide.

Unul dintre sorturile cele mai economice de îngrășăminte în suspensie este ortofosfatul de amoniac (13—38—0), obținut din acid fosforic realizat pe cale umedă și amoniac. Solidificarea acestuia în timpul depozitării la temperaturi de sub —6°C a determinat pe cercetătorii companiei nord-americane TVA să cerceteze noi sorturi cu un punct de solidificare mai coborît. Din cercetările făcute a rezultat că acest deziderat poate fi realizat prin scăderea concentrației în P_2O_5 la sub 36% prin adaos de sulfat de amoniu sau de polifosfat de amoniu. Pe baza acestor cercetări s-a realizat un nou sortiment de îngrășămînt lichid în suspensie, cu un conținut de substanțe utile de 9—32—0, care se solidifică la temperaturi de sub —18°C. Circa 25% din conținutul total de P_2O_5 existent se găsește sub formă de polifosfat, care este obținut nu din acidul superfosforic (produs ce consumă mai multă energie), ci din acidul fosforic realizat pe cale umedă.

Phosph. Potas. nr. 117/1982

M.L.

Noi posibilități de reducere a costurilor în sinteza ureei

Influența creșterii prețurilor produselor petroliere și în ultimul timp și ale gazelor naturale a generat noi cercetări pentru reducerea consumurilor de materii prime și utilități în sinteza ureei. Procedeele uzuale folosite în prezent la sinteză ureei sînt următoarele:

— Procedeul Stamicarbon, cu striparea bioxidului de carbon, care se caracterizează prin folosirea unei presiuni de 140 at în bucla de sinteză. Raportul dintre amoniac și bioxid de carbon în reactor este de 2,8, iar gradul de conversie a bioxidului de carbon în uree este de 58—60%. Raportul dintre amoniac și bioxid de carbon în bucla de sinteză este 2.

Soluția ce părăsește striperul are un conținut redus de amoniac și de bioxid de carbon, randamentul global față de amoniac și de bioxid de carbon fiind de 80—85%. Instalația este echipată cu o singură treaptă de reciclare, înainte de faza de concentrare a ureei.

În bucla de sinteză reciclarea produselor de reacție se face gravitațional, cu excepția soluției de carbamat, care este separată în scruberul de gaz inert și trimisă în condensatorul de carbamat cu ajutorul unui ejector acționat de amoniacul folosit ca materie primă. Această soluție tehnologică, care implică montarea utilajelor buclei de sinteză pe verticală, economisește energie de pompare.

Deoarece întreaga cantitate de bioxid de carbon necesară sintezei ureei este introdusă în striper, numai o parte din amoniac și din bioxidul de carbon se condensează în condensatorul de carbamat cu film în cădere, din care căldura rezultată se valorifică sub formă de abur. Vaporii de bioxid de carbon și de amoniac necondensați sînt reciclați în reactorul de sinteză a ureei.

În bucla de sinteză se introduce împreună cu bioxidul de carbon și aer, pentru a asigura necesarul de oxigen pentru pasivarea utilajelor și, în special, a striperului. El trece, deci, prin stringer, prin condensatorul de carbamat și în final prin scruber, unde bioxidul de carbon și amoniacul rezidual sînt reținute în apa de spălare.

— În procedeul Snamprogetti, cu striparea amoniacului, presiunea de lucru în bucla de sinteză este de 150 at, iar raportul dintre amoniac și bioxid de carbon în reactor este de 3,8. Randamentul în uree față de bioxid de carbon este de 65—67% în reactor. Soluția ce părăsește striperul are un conținut ridicat de amoniac, situație în care randamentul global în uree, în bucla de sinteză, este de 85% față de bioxidul de carbon și de 55% față de amoniac. În aceste condiții procedeul implică două trepte de reciclare la ieșirea produselor din bucla de sinteză, în afara unei instalații separate de reciclarea amoniacului.

Soluția de carbamat este reciclată în reactor cu ajutorul unui ejector alimentat cu amoniacul, care este folosit ca materie primă.

Ca urmare a întregii concepții a instalației, ea este montată practic pe orizontală și nu pe verticală, ca în procedeul anterior.

Bioxidul de carbon este total absorbit în condensatorul de carbamat și este în întregime reciclat în reactorul de sinteză a ureei, sub formă de soluție de carbamat. Aerul necesar pasivării instalației este introdus în reactor. Diferența de presiune creată de ejector prezintă avantajul că menține reactorul la o presiune mai ridicată decît striperul.

Gazele inerte sînt separate din condensatorul de carbamat, iar amoniacul și bioxidul de carbon rămase în aceste gaze sînt recuperate în prima treaptă de recirculare, care urmează după bucla de sinteză. În această treaptă presiunea de lucru este mult mai mică (15—18 at).

Reactorul de sinteză a ureei este echipat cu talere perforate, pentru a împiedica o curgere inversă și a ușura absorbția gazelor în lichid.

— Procedeul Montedison care folosește pentru sinteza ureei o presiune mai ridicată (200—220 at) are un raport între amoniac și bioxid de carbon de 3,5, iar gradul de conversie a bioxidului de carbon în uree în reactor este de 62—63%.

Prima treaptă de reciclare a soluțiilor de carbamat decurge la presiunea de 75 at, cu obținerea de abur din condensatorul de carbamat. După aceasta, produsele de reacție trec prin două trepte succesive de reciclare, prima funcționînd la presiune medie, iar a doua la presiune joasă. Amoniacul și bioxidul de carbon rezidual: în gazele inerte sînt recuperate în treapta de reciclare de medie presiune. Reactorul de sinteză nu este prevăzut cu echipament interior.

— Procedeul Mitsui-Toatsu cu reciclare totală, îmbunătățit este caracterizat printr-o presiune de lucru ridicată (250 at), un raport mare între amoniac și bioxid de carbon (4) și un randament ridicat în raport cu bioxidul de carbon (70%). La acest procedeu, produsele rezultate din reactor sînt trecute prin două trepte de reciclare, prima decurgînd la presiunea de 17 at, iar cea de-a doua la 3 at. În prima treaptă are loc și recuperarea amoniacului și a bioxidului de carbon rezidual din gazele inerte. Aerul necesar pasivării utilajelor se introduce în circuit după ieșirea fluxului din reactor. Reactorul nu are echipament interior, dar este placat cu titan. Separarea, în vederea reciclării, a amoniacului și bioxidului de carbon are loc la ieșirea gazelor din reactor, la presiunea de 80 at, înaintea introducerii produselor de reacție în prima treaptă de reciclare.

În afara acestor procedee industrializate de circa un deceniu, în ultimul timp s-au propus noi procedee menite să reducă în continuare costul ureei:

— Procedeul izobaric Montedison cu dublă reciclare (procedeul IDR), care se caracterizează prin folosirea unei presiuni ridicate în bucla de sinteză (180—220 at) și a unui raport foarte mare între amoniac și bioxid de carbon (4,5—5,6). Bucla de sinteză este echipată cu două stripere cu film în cădere, montate în serie. În primul, în care are loc striparea amoniacului, cea mai mare parte a carbamatului rezultat din reactor este descompus. În cel de-al doilea, în care are loc striparea cu bioxid de carbon, amoniacul rezidual din soluție este practic integral eliminat. Vaporii de la primul striper sînt introduși direct în reactor, pentru a acoperi necesarul de căldură al acestuia, în timp ce vaporii rezultați de la al doilea striper sînt introduși în condensatorul de carbamat. Soluția rezultată din acest condensator este reciclată gravitațional în reactor. Căldura generată în condensatorul de carbamat este valorificată sub formă de abur. Procedeul descris a fost aplicat la o instalație de uree de 300 t/zi, cu prilejul modernizării acesteia.

— Procedeul Mitsui Toatsu-Toyo Engineering (procedeul ACES) se caracteri-

zează, de asemenea, prin folosirea unei singure presiuni de lucru ridicate, în bucla de sinteză, și a unui raport ridicat între amoniac și bioxid de carbon în reacție (4). Ureea topită rezultată din reactor este introdusă într-un turn cu talere, unde, în condiții adiabatice, se elimină excesul de amoniac prin scurgerea ureei în contracurent cu vaporii ce vin de la treapta următoare de stripare, în care are loc striparea cu bioxid de carbon. Soluția de uree ce se scurge din turn și în care raportul dintre amoniac și bioxid de carbon a fost corectat este trimisă la striperul cu film în cădere, unde are loc descompunerea carbamatului sub acțiunea bioxidului de carbon, ca agent de stripare. Soluțiile de uree ce părăsesc cea de-a doua stripare sînt tratate în două trepte pentru eliminarea amoniacului și bioxidului de carbon rezidual. Procedeul descris cumulează de fapt avantajele tehnologiei de stripare cu bioxid de carbon cu cele ce folosesc presiuni de lucru ridicate, care permit obținerea unor randamente superioare.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație pilot, în curs de construcție aflîndu-se o instalație de uree de 600 t/zi.

— Procedeul Amonia Casale cu tratarea soluțiilor de uree folosește în reactor presiuni ridicate și raportul între reactanți, de asemenea, ridicat. Produsele rezultate din reactor, bogate în amoniac, sînt supuse unei distilări pentru separarea și reciclarea amoniacului. În timpul distilării procesul de descompunere a carbamatului este redus. De aceea, într-o a doua treaptă de prelucrare are loc o stripare cu bioxid de carbon, care permite descompunerea practic totală a carbamatului. Sistemul de tratare a topiturii de uree descris poate să funcționeze la presiunea reactorului sau la presiuni mai joase. Coloana de distilare și striperul se pot integra într-un singur utilaj compartimentat în două zone, fiecare dintre ele echipată cu schimbătoare de căldură. Procedeul prezintă avantaje atît din punctul de vedere al consumului de materii prime și utilități, cît și al investiției specifice, instalația implicînd un număr redus de utilaje.

În ceea ce privește condiționarea ureei, și în această fază consumatoare de energie se urmărește realizarea unor costuri minime paralel cu obținerea unor granule rezistente la transport și depozitare și cu mărimi diferite, în funcție de necesități.

— Un procedeu larg răspîndit în deceniul trecut constă din concentrarea ureei rezultată din instalațiile de sinteză cu concentrații de 72—76%, sub vid. În cazul în care se urmărește obținerea unei urei foarte pure (cu un conținut în biuret de sub 0,3%), aceasta se obține prin cristalizare și separare de impurități prin spălare, urmată de o uscare și topire rapidă. Topitura de uree, rezultată din concentrator, se granulează cu ajutorul turnurilor de granulare.

— Compania Stamicarbon a introdus un procedeu de granulare în care concentrarea soluției de uree decurge în vid în două trepte, prima la presiunea de 0,3 at, iar cea de-a doua la 0,035 at. Ureea astfel concentrată este pulverizată pe un taler rotativ de formă conică, prevăzut cu perforații și montat la partea superioară a turnului de granulare.

— Compania Snamprogetti folosește, de asemenea, două trepte de concentrare în vid (0,3 și, respectiv, 0,05 at), iar topitura este introdusă într-un distilator rotativ cilindric montat deasupra turnului de granulare ce funcționează cu un tiraj de aer natural.

— Compania Mitsui Toatsu folosește un evaporator sub vid cu o singură treaptă. Ureea topită este pulverizată în turnurile de granulare, în care răcirea granulelor se face cu aer în pat fluidizat.

— Compania Montedison folosește un sistem de concentrare în vid în două trepte și un turn de granulare cu tiraj natural.

Toate sistemele de finisare descrise prezintă unele dezavantaje importante ce au generat găsirea unor soluții tehnologice mai bune. Dintre dezavantaje trebuie enumerate consumul mare de energie, productivități mici care implică montarea în cazul unei singure linii de sinteză a mai multor instalații de granulare, poluarea mediului inconjurător cu pulperi de uree etc. Noile procedee de condiționare a ureei încearcă cel puțin parțial să reducă aceste neajunsuri.

Dintre acestea sînt de semnalat următoarele:

— Procedeul MTC/TEC, în care ureea, concentrată în prealabil, este pulverizată asupra unor cristale mici de uree ce servesc ca nuclee de cristalizare. Aceste particule sînt menținute într-un pat fluidizat cu ajutorul unui curent de aer. Pe măsură ce mărimea granulelor crește, și odată cu aceasta și greutatea lor, ele se răcesc și cad la baza granulatorului, de unde sînt trimise la un răcitor și apoi la o stație de sortare.

— Procedeul NMS, pus la punct în Olanda, folosește un granulator paralelipipedic în care un strat fluidizat de particule solide se află deasupra unui taler perforat ce servește la distribuirea uniformă a aerului. Cristalele folosite ca nuclee de cristalizare sînt introduse și menținute în partea superioară a patului fluidizat. Deasupra acestora se distribuie prin pulverizare ureea topită. Pe măsură ce granulele cresc, ele se evacuează pe la partea interioară a granulatorului.

În ceea ce privește apele reziduale, acestea trebuie, ca volum, să fie minime. Conținînd bioxid de carbon, amoniac și uree, ele sînt supuse unei distilări a apei combinată cu hidroliza ureei, pentru valorificarea cît mai aproape de integral a materiilor prime.

Ținînd seamă de faptul că ureea este un îngrășămînt relativ nou, el a început să fie utilizat pe scară largă de numai trei decenii, și că producția mondială a acesteia depășește 70 mil. anual, îmbunătățirile ce se preconizează a fi aduse tehnologiilor existente prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și utilități, chiar dacă pentru fiecare tonă de uree sînt aparent mici, ele reprezintă la nivelul producției mondiale importante economii de hidrocarburi.

În tabelul 1 se indică, comparativ

Tabelul 1

Denumirea procedeului	Amoniac, t	Bioxid de carbon, t	Abur, t	Apă de răcire $\Delta t = 10°C$ m^3	Energie electrică, kWh
I. Procedee de sinteză și granulare					
a) procedee convenționale					
— Mitsui Toatsu	0,57	0,740	0,900	90	58
— Montedison	0,570	0,740	0,900	96	25
— Mitsui-Toatsu perfecționat (varianta D)	0,570	0,740	0,770	65	40
b) procedee cu stripare					
— Stamicarbon	0,570	0,750	0,775	62,5	15
— Snamprogetti	0,570	0,740	0,830	70	20
c) procedee noi					
— Montedison	0,570	0,740	0,550		
— Mitsui Toatsu Toyo Eng.	0,570	0,740	0,560	55	30
— Ammonia Casale	0,570	0,740	0,600	65	20
II. Procedee noi de granulare					
— Mitsui Toatsu Toyo Eng.	—	—	0,01	0	31
— NSM	—	—	0,04	2	43

pentru fiecare dintre procedeele descrise, consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de uree.

Din examinarea acestui tabel rezultă că în ceea ce privește consumurile specifice de amoniac și de bioxid de carbon ele sînt practic aceleași la toate procedeele actuale și de perspectivă imediată.

În comparație, însă, cu procedeele convenționale, procedeele cu stripare prezintă o tendință netă de scădere a consumului de energie electrică și, în mai mică măsură, o scădere a consumului de abur și de apă de răcire. În grupa procedeelor noi această tendință se manifestă însă și mai net.

Nitrogen nr. 135/1982

M.L.

Producerea ureei prin procedeul IDR

Procedeul IDR (Isobaric Double Recycle Process) pentru fabricarea ureei se bazează pe un nou proiect al reactorului. În principiu, el este împărțit în două secțiuni, printr-o placă despărțitoare; partea superioară este mult mai mare decît cea inferioară. Reactorul conține un număr de talere perforate și un deversor prin care soluția este circulată. În partea de sus a reactorului există un spațiu cu vapori, din care sînt îndepărtate substanțele inerte și trimise spre condensatorul de carbamat. Amoniacul lichid și soluția de carbamat sînt alimentate prin partea de jos a secțiunii superioare a reactorului și gradat se urcă spre vîrful reactorului. Cînd soluția atinge vîrful reactorului, ea trece prin deversor în partea de jos a secțiunii inferioare a reactorului, în care se injectează în plus vapori de amoniac, pentru a deplasa echilibrul de conversie, și apoi curge ascendent spre ieșire.

Prin utilizarea acestui proiect este posibil să se amplaseze reactorul pe sol împreună cu vasele de stripare, în acest fel evitîndu-se ridicarea oricărui echipament. Singurul echipament care este ridicat în prezent este condensatorul de carbamat, și aceasta permite ca reciclarea să se realizeze prin diferența de nivel.

Soluția intră în vasul de descompunere (sau vasul de stripare) în care se introduce și amoniac. În primul vas de descompunere se descompune o parte din carbamat, utilizînd ca agent de stripare aproximativ 40% din amoniacul alimentat preîncălzit la 200°C; căldura este menținută prin alimentarea în vasul de descompunere a aburului cu presiune medie. Gazele care ies din vasele de descompunere sînt alimentate în partea de jos a secțiunii superioare a reactorului, în care ei se condensează și astfel ajută la reglarea temperaturii corecte de reacție.

Soluția care iese din primul vas de descompunere este trecută în al doilea vas (sau vas de stripare), unde se utilizează ca agent de stripare bioxidul de carbon, în special pentru a îndepărta excesul de amoniac din soluție.

Gazele care ies din al doilea vas de descompunere (amoniacul, bioxidul de carbon și apa) sînt alimentate în condensatorul de carbamat, care este astfel alimentat cu o soluție de carbamat reciclată. Căldura eliberată de gazele de condensare este recuperată ca abur.

Soluția de uree care iese din al doilea vas de decompunere este evaporată brusc la aproximativ 25 ata și alimentată într-un vas de distilare care este încălzit cu abur recuperat. Vaporii rezultați sînt condensați în mantaua primului etaj de concentrare sub vid a ureei, obținîndu-se astfel o recuperare însemnată de căldură.

Soluția este apoi evaporată brusc la 6 ata și distilată într-un schimbător cu „fall-film", înainte de a fi concentrată sub vid, și în final trimisă pentru perlare. Condensatele de la concentratoarele cu vid sînt distilate la 4—5 ata. Apa de proces este îndepărtată, și soluția recuperată este trimisă înapoi la secția de reciclare cu presiune joasă.

Avantajele acestui procedeu sînt: o recuperare îmbunătățită a căldurii, un consum redus de abur și o productivitate mare.

Nitrogen, nr. 137, mai-iun. 1982, p. 29

L.B.

Noi utilizări ale ureei

Ureea, în afară de proprietățile binecunoscute care o fac un îngrășămînt cu azot excelent, poate fi încorporată într-o serie de alți compuși, cum sînt rășinile ureoformaldehidice, explozivi (unde este utilizată ca un stabilizator) și adevizi. O altă utilizare a ureei, mai neobișnuită, este în preparatele pentru baie. Societatea De Soto Inc. din S.U.A. a pus la punct prepararea unor granule pentru baie, care conțin cel puțin 75% uree, dar uneori și peste 90%.

Prin combinarea ureei cu cel puțin un ingredient activ se obține emolierea pielii fără iritarea ei: uleiurile emoliente sînt absorbite în perlele de uree. De asemenea, se pot include un număr de diferite ingrediente, cum sînt: germicide, coloranți, parfumuri, iar prin utilizarea unui agent activ de suprafață care să spumeze (2—15% din greutatea compoziției) se poate obține un spumant pentru baie.

Nitrogen, nr. 137, mai-iun. 1982, p. 36

L.B.

Umplutură pentru coloanele de îndepărtare a gazelor

Societatea Mass Transfer Ltd. din Anglia a pus la punct o umplutură pentru coloane „Cascade Mini-Ring" care a fost utilizată la o instalație de amoniac de 1 200 t/zi a lui Norsk-Hydro, din Norvegia. Această umplutură, care se aplică încă din anul 1972, se poate obține din toate materialele pentru a da performanțe reproductibile bune. Această umplutură este astfel realizată încît ea furnizează o suprafață foarte mare pentru contactul gaz-lichid, cu un minimum de rezistență la curgerea gazului, și are o tendință neobișnuit de mică să inunde. În consecință, cu această umplutură se poate obține trecerea unei cantități mai mari de material, sau cantitatea de material trecută printr-o coloană cu umplutură convențională se obține într-o instalație mai mică cu umplutura Cascade Mini-Ring și deci mai ieftină. Cu aceste coloane se obține o creștere a capacității pînă la 250% față de capacitatea proiectată original. În instalația Norsk-Hydro, înlocuirea umpluturii cu Cascade Mini-Ring nu a rezolvat numai problemele anterioare de defectare, dar s-au obținut o reducere a căderii de presiune și o creștere a eficienței de stripare a bioxidului de carbon. Deoarece există o alimentare abundentă cu apă, apa de spălare este utilizată pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, gazul fiind apoi stripat din apă cu ajutorul aerului.

Nitrogen, nr. 137, mai-iun. 1982, p. 36

L.B.

Un nou procedeu de producere a metanului din reziduuri

Un procedeu nou Bioenergy pentru producerea metanului a fost pus la punct de UK National Research Development Corporation, care utilizează reziduuri de la industriile alimentară, de băuturi, de celuloză, hîrtie, medicamente și chimică, cu un minimum de precondiționare. Procedeul este economic, nu necesită oxigen, fiind anaerob, și se produce energie ca gaz metan care poate fi utilizat drept combustibil într-un boiler. Se utilizează un singur vas de descompunere închis, care este capabil să manipuleze o gamă largă de concentrații de reziduuri, de la 0,1 la 10% (cu o concentrație optimă de aproximativ 4—6%). Datorită avantajelor economice, acest procedeu este atractiv pentru a fi utilizat în instalațiile existente sau în instalații noi.

European Chemical News, nr. 1032, mai, 1982, p. 16

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Dependența concentrației în funcție de căldura de dizolvare pentru unele săruri de potasiu, în soluții apoase diluate, la 298,5 K. În condițiile actuale, cînd aplicarea unor tehnologii este condiționată într-o mare măsură de aspecte energetice, cunoașterea riguroasă a aspectelor termodinamice a proceselor devine obligatorie. Pe această linie, autorii au determinat valorile variației concentrației unor săruri de potasiu uzuale, în funcție de valorile căldurii de dizolvare ale acestora. Se dau date privind căldurile de dizolvare integrale și diferențiale, la 298,5 K, pentru următoarele săruri de potasiu: KCl, KBr, KNO_3, $KClO_3$, K_2SO_4, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_2S_2O_8$.

VACEK, V. și PEKAREK, V., Chem. Prům., 32 (57), nr. 4, apr. 1982, p. 178—183.

G.G.

Stabilitatea termică a dimetilsulfoxidului în condiții adiabatice. S-a constatat că la o încălzire prelungită (72h) și la temperatură ridicată (190°C), dimetilsulfoxidul (DMSO) se descompune, produsele sale de descompunere fiind paraformaldehidă, dimetilsulfură, dimetildisulfură, bismetiltiometan și apă. Descompunerea DMSO în fază gazoasă are loc după o cinetică de ordinul unu la 60—460 torr și 280—350°C. Autorii au studiat descompunerea DMSO cu un calorimetru cu viteză crescîndă („accelerating rate calorimeter, ACR), introdus recent ca instrument pentru evaluarea pericolelor potențiale ale reacțiilor exotermice. În ACR, proba se găsește în stare de adiabacitate cvasi perfectă; căldura dezvoltată la reacția de descompunere rămîne în masa reactantă și descompunerea are loc ca o reacție autoaccelerantă. S-a constatat că DMSO se descompune exotermic la circa 190°C (p.t. 189°C). Descompunerea se manifestă chiar în atmosferă inertă (azot) și chiar în prezență de substanțe întîrzietoare (de exemplu, Na_2CO_3 și ZnO). Ea se produce după un mecanism radicalic și nu autocatalitic. Presiunea maximă de descompunere în ARC este de maximum 60 atm, iar viteza maximă de creștere a presiunii este 4 atm/min.

CARDILLO, P. și GIRELL, A., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 4, apr. 1982, p. 231—234.

E.B.

Entalpia și capacitatea termică a zirconatului de calciu la temperaturi ridicate. Proprietățile fizico-chimice ale produselor ceramice refractare pe baza topiturilor din sistemul CaO-ZrO_2 sînt determinate în cea mai mare măsură de stabilitatea termodinamică a fazelor formate în decursul producerii materialelor corespunzătoare. În vederea elucidării unor aspecte teoretice legate de fabricarea ceramicii pe bază de $CaZrO_3$, s-au sintetizat o serie de probe, prin sinterizarea în aer a unor amestecuri echimoleculare de $CaCO_3$ și ZrO_2, la temperaturi de 1700—1750 K, timp de 100—150 ore. Au fost determinate valorile entalpiei și ale capacității termice ale mostrelor de $CaZrO_3$ obținute. S-au dedus ecuațiile care exprimă variația funcțiilor termodinamice cercetate.

GVELESIANI, G. G., TAGAREIȘVILI, D. Ș., OMIADZE, I. S. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Materiali, 18, nr. 6, iun. 1982, p. 991—995.

G.G.

Determinarea compoziției granulometrice a hidroxidului de aluminiu cu dimensiuni submicronice. S-a pus la punct o nouă metodă pentru determinarea compoziției granulometrice a $Al(OH)_3$ cu un înalt grad de dispersie, avînd particulele cu diametrele medii de 0,3—0,5 μ. Mostrele de $Al(OH)_3$ studiate, preparate prin carbonatarea soluțiilor de aluminat de sodiu, au fost cercetate din punctul de vedere al compoziției lor granulometrice prin determinarea densității lor optice, cu ajutorul fotografiilor făcute la microscopul electronic. Metoda permite urmărirea cineticii de precipitare a particulelor de $Al(OH)_3$ cu dimensiuni submicronice și este deosebit de valoroasă în studiul tehnologiilor de obținere a sorturilor de alumine speciale.

SULC, J., HANYKYR, V., ZBUZEK, B. și BRZÁK, P., Chem. Prům., 32 (57), nr. 4, apr. 1982, p. 186—189.

G.G.

Studiul sistemelor cu tensiunea interfacială extrem de mică, de sulfonat de petrol/țiței/apă din strat. În articol se prezintă metoda cu micropicătură suspendată, pentru măsurarea tensiunilor interfaciale extrem de mici, pe care autorii au aplicat-o pe sisteme conținînd substanțe superficial-active naturale/apă din strat/țiței din strat. Autorii au arătat că o tensiune interfacială extrem de mică este o consecință fie a constantei de distribuție K = 1 a substanței superficial-active, fie a structurii smectice de cristal lichid, care se formează pe interfață. Ei au arătat de asemenea că tensiunea interfacială extrem de mică nu explică în sine comportarea fazică constatată la sistemele studiate, ci mai trebuie luate în considerație și fenomenele de fluctuație.

PINTÉR, J., KISS, É. și WOLFRAM, E., Magy. Kém. Folyóirat, 88, nr. 4, apr. 1982, p. 159—165.

A.W.

Proprietățile legăturilor de hidrogen în substanțe farmaceutice.1. 2,3,4,5-Tetraiod-, tetrabrom- și tetraclor-pirolii ca donori de protoni de tărie medie. S-a studiat heteroasocierea 2,3,4,5-tetraiodpirolului și a analogilor săi cu brom și clor cu acetona, tetrahidrofuranul, piridina, dimetilsulfoxidul și hexametilfosforictriamida în tetraclorura de carbon, prin spectroscopie în IR. Se dau valori ale constantelor de formare pentru complecșii 1:1 și deplasările de frecvență $\Delta\nu$NH ale acestor perechi de acid-bază. Tăriile donorilor de protoni din pirolii halogenați s-au dovedit a fi de aceeași ordine de mărime ca a fenolului. În majoritatea cazurilor, structura absorbției de întindere a NH legat este neregulată, conținînd cîteva maxime și minime. Se discută cauzele acestei neregularități.

KIVINEN, A., AUVINEN, H., HUUSKONEN, J. și VÄKIPARTA, K., Croat. Chem. Acta, 55, nr. 1—2, 1982 p. 91—97.

A.W.

Densitatea de electroni a legăturii de hidrogen. Sînt rezumate trăsăturile generale ale densității de electroni în legăturile de hidrogen, în lumina recentelor studii de refracție și a calculelor de mecanică cuantică. În legăturile de hidrogen cu tăria mică intermediară, distribuția de electroni poate fi considerată în mod simplu ca o suprapunere a densităților monomerilor constituenți, neperturbați. Modificarea care are loc în realitate atunci cînd moleculele interacționează între ele în cristal, constituie numai un efect de ordin secundar, greu detectabil în rezultatele experimentale. Totuși, în legăturile de hidrogen foarte puternice, o modificare a densităților inițiale de monomer este net observabilă. Se acordă o atenție specială distribuției de electroni în regiunea electron singuratic — pereche de electroni.

OLOVSSON, I., Croat. Chem. Acta, 55, nr. 1—2, 1982, p. 171—190.

A.W.

Adsorbția de CO_2 în soluții apoase de neopentanolamine. Alcanolaminele, cum sînt toate monoetanolamine (MEA) și dietanolamine (DEA) sînt mult folosite pentru îndepărtarea gazelor acide, de obicei CO_2 și H_2S. Recent, alte alcanolamine au intrat în uz în industria chimică. Dintre acestea, neopentanolamina (NPA), fiind o amină primară cu masă moleculară similară celei a DEA și cu presiunea de vapori mult mai mică decît cea a MEA, pare să fie utilizabilă pentru îndepărtarea gazelor acide. Articolul prezintă o comparație între absorbțiile de CO_2 de către NPA MEA și DEA la fracțiuni de greutate constante. Cinetica de reacție a sistemului CO_2—NPA a fost examinată la diferite temperaturi și concentrații de amine. S-a constatat că NPA manifestă caracteristici de absorbție intermediare între MEA și DEA, care se mențin după mai multe cicluri de absorbție-desorbție. În special, NPA manifestă o mai intensă capacitate de absorbție în comparație cu DEA, la procente constante de greutate, și o mai mică presiune de vapori în comparație cu MEA. Viteza de reacție între CO_2 și NPA în domeniul examinat de temperaturi (15—40°C) și de concentrații în produs (10—20% greut.) manifestă o comportare „instantanee" deoarece numărul Hatta s-a găsit a fi cu mult mai mare decît valoarea asimptotică a factorului de intensificare a vitezei de reacție.

GIAVARINI, C. și MORESI, M., Ing. Chim. Ital., nr. 3—4, mart.-apr. 1982, p. 21—25.

E.B.

Starea de agregare înaintată a unui colorant cu un detergent în regiunea premicelară, stabilită cu ajutorul spectrelor de rezonanţă Raman. Au fost studiate spectrele de rezonanţă Raman a iodurii de 3,3'-dietiltiacarbocianină (DTC), un colorant cationic, în prezenţă de dodecilsulfat de sodiu (SDS), un detergent anionic, în vederea lămuririi naturii schimbului în funcţie de concentraţia în SDS în starea de agregare a DCT, în special în regiunea premicelară. Interacţiunea de DCT cu SDS a fost studiată în comparaţie cu interacţiunea colorantului cu polietilenglicol-mono [*p*-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]-eterul, un detergent neionic, cu bromura de hexadeciltrimetilamoniu, un detergent cationic şi cu polivinil-sulfat de potasiu, un polielectrolit anionic. Spectrele pentru SDS la o concentraţie mai mică sau egală cu concentraţie micelară critică seamănă cu cele ale colorantului în stare solidă, indicînd o stare de agregare înaintată a colorantului cauzată de interacţiunea cu detergentul.

KATSUMATA, M., KASATANI, K., KAWASAKI, M. şi SATO, H. Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 3, mart. 1982, p. 717—720.

E.B.

O nouă aplicaţie a PAS pentru observarea in situ a suprafeţei unui electrod semiconductor. Spectroscopia fotoacustică (PAS) a fost aplicată recent ca un mijloc ajutător pentru studiul materialelor. În articol se arată aplicarea acestei tehnici pentru măsurarea in situ a unor reacţii la un electrod semiconductor. În special au fost studiate reacţiile catodice ale unor electrozi semiconductori de tip *n* (CdS, ZnO) şi depunerea pe cale electrochimică a unor ioni de metale (Cd^{2+}, Zn^{2+}) din soluţii pe electrozi. Spectroscopia fotoacustică s-a dovedit a fi sensibilă şi aplicabilă la caracterizarea in situ a modificărilor la suprafaţă a unor electrozi semiconductori în timpul unui ciclu de reducere şi oxidare. Tehnica este simplă şi folositoare pentru studiul pe suprafeţe rugoase sau poroase.

MASUDA, H., FUJISHIMA, A. şi HONDA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 3, mart. 1982, p. 672—675.

E.B.

Cinetica procesului de pirohidroliză a MgF_2 monocristaline. Fluorura de magneziu monocristalină, utilizată ca material optic, prezintă adeseori deteriorări în aer, la temperaturi ridicate, datorită reacţiei dintre MgF_2 şi vaporii de apă (pirohidroliză). Folosind analizele chimică şi spectrală, precum şi metoda determinărilor dinamice izoterme, s-a studiat reacţia dintre monocristalele de MgF_2 şi vaporii de apă, la temperaturi de 620—750°C. S-a stabilit că reacţia are loc la suprafaţa cristalelor, cu formare de MgO. A fost dedusă ecuaţia care descrie fenomenul de pirohidroliză a MgF_2 în regim cinetic.

APINOV, A., TESLENKO, V. V., IKRAMI, D. D. ş.a., J. Neorg. Him., 27, nr. 6, iun. 1982, p. 1363—1365.

G.G.

Proprietăţile catalitice ale zeoliţilor cu conţinut foarte ridicat de silice în procesele de transformare a unor hidrocarburi. Una dintre direcţiile principale actuale în sinteza zeoliţilor o constituie obţinerea unor materiale cu un conţinut foarte ridicat de SiO_2, în care raportul SiO_2/Al_2O_3 poate atinge valori de 200 şi mai mult. Folosind zeoliţi cu raportul molar $SiO_2/Al_2O_3 = 33-83$, au fost sintetizaţi noi catalizatori de paladiu, care s-au dovedit deosebit de eficienţi în reacţiile de izomerizare a *n*-pentanului, disproporţionarea *n*-butanului, izomerizarea şi cracarea *n*-hexanului, hidrogenarea benzenului.

MINACEV, H. M., GARANIN, V. I., ISAKOVA, T. A. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 6, iun. 1982, p. 1227—1231.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea titrimetrică a wolframului în aliajele cu tantalul. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică care permite determinarea unor cantităţi relativ mari (> 5%) de wolfram în prezenţa unor conţinuturi ridicate (pînă la 90%) de tantal. Metoda se bazează pe dezintegrarea probei prin topire cu pirosulfat de potasiu sau dizolvare într-un amestec de HF + HNO_3, urmată de separarea tantalului sub formă de hidroxid, wolframul rămînînd în soluţie. Titrarea wolframului se face cu EDTA în soluţie alcalină de KOH, în care s-a introdus un adaos de $Pb(NO_3)_2$. Metoda este suficient de rapidă şi de precisă (abaterea medie standard de 0,013).

ELINSON, S. V. şi NEJNOVA, T. I., J. Analit. Him., 37, nr. 6, iun. 1982, p. 1066—1069.

G.G.

Titrarea unor dialchilditiofosfaţi puri şi tehnici cu electrodul selectiv de argint. Compuşii şi sărurile acizilor dialchilditiofosforici (dtp), în special 0,0-dialchilditiofosfaţii, folosesc direct sau ca intermediari pentru fabricarea unor agenţi de flotare, aditivi pentru lubrifianţi şi insecticide şi au însemnătate ca reactivi analitici pentru metale grele. În controlul procesului industrial de obţinere a 0,0-dialchilditiofosfaţilor, interesează stabilirea analitică a unor concentraţii mai mari de dtp, ţinînd seamă de eventuale perturbări cauzate de produse de reacţii sau secundare. 0,0-dialchilfosfaţii pot fi precipitaţi din soluţie apoasă sub formă de săruri de argint greu solubile, mai ales cînd se adaugă acid azotic la punctul de echivalenţă. Solubilitatea redusă a sărurilor de argint permite folosirea unui electrod ion-selectiv de Ag_2S pentru titrarea pe cale argentometrică şi indicarea potenţiometrică a punctului final. Este descrisă efectuarea experimentală a unor asemenea analize precum şi determinările simultane pe lîngă o halogenură (clorură sau bromură), 0,S- şi S,S-dtp.

HABERLAND, D. şi TREICHLER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 4, apr. 1982, p. 195—197.

E.B.

Determinarea cantitativă a oxidului de azot şi bioxidului de azot cu ajutorul unui fotometru în ultraviolet-vizibil. Dintre metodele instrumentale care s-au impus pentru determinarea cantitativă a oxizilor de azot deosebită importanţă prezintă metodele optice. În mod obişnuit, pentru determinarea monoxidului de azot şi bioxidului de azot se folosesc două tipuri de fotometre: partea de NO_2 din amestecul de oxizi de azot se determină cu un fotometru care lucrează în domeniul ultraviolet-vizibil, pe cînd partea de NO se stabileşte cu un analizor în infraroşu. Metoda prezentată în articol foloseşte pentru determinarea ambilor oxizi un singur fotometru. Premisă pentru realizarea determinărilor este o oxidare rapidă şi cantitativă a NO la NO_2. Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu oxidarea sub presiune, discontinuă, cu oxigen. Drept fotometru pentru determinarea de NO_2 din gaze s-a folosit fotometrul Ursalyt (construit de VEB Junkalor, Dessau). Pentru a fi util şi pentru determinarea de NO, fotometrul a fost completat cu un dispozitiv format dintr-o cuvă de măsurare din oţel, rezistentă la presiune, şi un sistem de ventile şi conducerea gazului. Oxidarea sub presiune a NO se face direct în cuva de măsurare. Sistemul a fost verificat pe gaze reziduale provenite de la motoare Diesel, şi motoare Otto. Metoda s-a dovedit adecvată la determinarea oxizilor de azot în domeniul concentraţiilor de emisie (pînă la 5 000 p.p.m. NO_x).

MÜLLER, J. şi MÜLLER, E., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 6, iun. 1982, p. 319—321.

E.B.

Determinarea fotocolorimetrică a aluminiului în apele naturale cu Cromazurol-S în prezenţa unei substanţe superficial-active. A fost elaborată o nouă metodă pentru determinarea microcantităţilor de aluminiu (0,1—10 μg) în apele naturale şi în precipitaţiile atmosferice. Determinarea aluminiului se face fotocolorimetric, folosind ca reactiv specific Cromazurolul-S, în prezenţa unui adaos de substanţă superficial-activă neionogenă (Sintanol DS-10). Conţinutul de aluminiu se determină cu ajutorul unei curbe de etalonare, constituite pentru intervalul 0—10 μg Al. Influenţa dăunătoare a unor metale, ca: Fe, Cu, ş.a., se elimină prin

complexarea în prealabil a acestora cu acid tioglicolic. Metoda propusă este rapidă şi precisă (abatere medie standard de 0,03—0,12).

NEMODRUK, A. A., SUPATAŞVILI, G. D., AREVADZE, N. G. şi KIKABIDZE, T. A., J. Analit. Him., 37, nr. 6, iun. 1982, p. 1028—1032.

G.G.

Reziduuri de tiofanat de metil şi MBC din mere. Determinarea simultană cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă. Tiofanatul de metil [acid carbamic, 1,2-fenilen-bis(iminocarbonotioil)bis, ester dimetilic] este un fungicid de sistem mult folosit la tratamentele în vederea combaterii unui grup vast de boli cauzate de fungi. Molecula lui poate suferi o ciclizare, degradîndu-se la MBC (acid carbamic, 1H-benzimidazol-2-il, ester metilic). Mulţi autori susţin că fie în vegetale, fie în soluţie apoasă, sub influenţa luminii, degradarea este foarte înaintată din care cauză se atribuie activitatea fungicidă a produsului MBC-ului format. În articol se prezintă o metodă pentru analiza concomitentă a tiofanatului de metil şi MBC din mere, care permite studierea stabilităţii tiofanatului de metil pe vegetale tratate şi randamentul reziduului în timp. Metoda constă în extragerea reziduului de tiofanat de metil şi MBC din mere tratate după recoltare cu diverse nivele de principiu activ şi conservate prin frig, după care urmează determinarea prin cromatografia lichid/lichid de înaltă performanţă. Metoda se caracterizează prin bună sensibilitate şi reproductibilitate. Limita de detectare este 4 ng atît pentru tiofanat de metil, cît şi pentru MBC, ceea ce corespunde la 0,08 p.p.m. în mere. Din datele analitice se conclude că există o bună corelaţie între nivelele reziduurilor găsite şi dozele de tiofanat de metil folosite pentru tratamente.

LAZZARINI, C., CALEFFI, A. şi DEL RE, A., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 5, mai 1982, p. 315—319.

E.B.

Reducerea cromului (VI) de către hidroxidul de fier (II) în soluţie alcalină. Recent, autorii au dezvoltat un proces nou pentru tratamentul chimic al apelor reziduale, care permite îndepărtarea simultană a unor metale. În acest proces, cromul (VI) este redus de fier (II) la pH = 10. A fost construită o instalaţie de laborator care foloseşte acest proces din 1974. Reducerea cromului (VI) de către fier (II) a fost studiată de diferiţi cercetători la valori de pH sub 7 şi la 6,8—7,8 dar nu la valori de 8 sau mai mari, la care fierul (II) este precipitat ca hidroxid de fier (II). În articol se descrie reducerea eterogenă a cromului (VI) de către hidroxidul de fier (II) pentru explicarea rezultatelor pozitive obţinute în instalaţia pentru tratarea apelor reziduale. S-a constatat că hidroxidul de fier (II) reduce cromul (VI), adică CrO_4^{2-}, la crom (III) în mai puţin de un minut, la pH = 8 sau mai mare, la 5—8°C şi concentraţii de 0,5—2,0 mmol dm^{-3}. Cromul (III), precipitat concomitent pare să fie încorporat în hidroxidul de fier (III) care rezultă prin oxidarea hidroxidului de fier (II). Aceasta poate să fie explicat prin similaritatea comportării chimice a fierului (III) şi cromului (III).

AOKI, T. şi MUNEMORI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 3, mart. 1982, p. 730—732.

E.B.

Sinteza şi studiul vanadaţilor dubli de taliu şi elemente ale pămînturilor rare. În legătură cu extinderea utilizărilor luminoforilor, capătă o importanţă mărită cercetările pe linia găsirii unor noi materiale luminiscente şi de elaborare a tehnologiilor pentru fabricarea acestora. Folosind metoda sintezei bazată pe sinterizare în fază solidă, au fost preparaţi pentru prima oară vanadaţii dubli ai taliului şi a elementelor pămînturilor rare, de compoziţia $Tl_3Ln(VO_4)_2$, în care Ln = Y—Lu; Sc. S-a studiat stabilitatea termică a compuşilor sintetizaţi, stabilindu-se că aceştia se descompun la temperaturi de peste 450°C. S-au determinat parametrii reţelei cristaline ai vanadaţilor obţinuţi.

MOLODKIN, A. K., BOGATOV, I. E., MOSKALENKO, V. I. ş.a. J. Neorg. Him., 27, nr. 6, iun. 1982, p. 1413—1417.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obţinerea şi studiul monocristalelor mari de soluţii solide $Zn_xCd_{1-x}Se$. Soluţiile solide cu formula generală Zn_xCd_{1-x} Se prezintă interes practic pentru dezvoltarea sistemelor de televiziune bazate pe lasere. A fost pusă la punct tehnologia de producere a unor monocristale mari, cu greutate pînă la 200 g, în sistemul arătat, în care $1 \geqslant x \geqslant 0$. Monocristalele s-au obţinut din fază gazoasă, folosind drept materiale iniţiale pulberile de ZnSe şi CdSe, sintetizate din elementele componente. Pulberile s-au calcinat în prealabil la 1120 K pentru CdSe şi la 1270 K pentru ZnSe, timp de 6—7 ore. Volatilizarea componentelor s-a făcut la temperaturi de 1140—1840 K, în atmosferă de argon, produsele gazoase fiind condensate în zona rece a fiolei, cu o viteză de 0,8—1,2 mm/oră.

BUDENNAIA, L. D., NIZKOVA, A. I., PEKARI, G. S. şi POLISSKI, G. N., Izv. Akad-Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 18, nr. 6, iun. 1982, p. 908—912.

G.G.

Reglarea transferului de masă în cazul depunerilor din fază gazoasă în sistemul seleniura de zinc—hidrogen—gaz inert. În cazul obţinerii monocristalelor şi a peliculelor compuşilor de tipul $A^{II}B^{IV}$ din fază gazoasă, se pot folosi drept gaze-purtător gaze chimic active sau gaze inerte. S-a stabilit experimental că, prin folosirea drept gaz-purtător a unui amestec de gaz chimic activ şi gaz inert, se poate realiza o reglare la valori dorite a vitezei de depunere a seleniurii de zinc, fapt deosebit de important din punct de vedere practic pentru creşterea de monocristale sau de pelicule aliate pe bază de ZnSe. În general, folosind amestecuri de gaze, se realizează viteze de creştere a depunerilor mai mari decît în cazul folosirii unui gaz-purtător chimic activ singur.

KULIKOV, L. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 18, nr 6, iun. 1982, p. 899—903.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea cu trioxid de crom a 3-amino-3,6-dideoxi-L-hexozidelor acetilate. Glicozidele peracetilate ale 3-amino-3,6-dideoxi-L-hexozidelor cu configuraţiile gluco, galacto, mano şi talo au fost tratate cu trioxid de crom în acid acetic. Alfa-L-metilglicozidele, care există în conformaţia scaun mai stabilă. $^1C_4$, cu un aglicon orientat axial, sînt rezistente la această oxidare, în timp ce β-L-glicozida cu configuraţia gluco (conformaţia $^1C_4$) şi α-L-metilglicozida cu configuraţia talo (conformaţia $^4C_1$), ambele cu agliconii orientaţi ecuatorial, sînt oxidate, ducînd la derivaţii de 5-adulozonat corespunzători.

BANOUB, J. H. şi MICHON, F., Can. J. Biochem., 60, nr. 5, mai 1982, p. 517—520.

A.W.

Formarea unei noi legături carbon-fosfor catalizată de paladiu. În lucrări anterioare, autorii au publicat noi sinteze pentru dialchilarilfosfonaţi şi vinilfosfonaţi folosind catalizator de paladiu. În prezentul articol se dau detalii în plus cu privire la formarea unei legături carbon-fosfor catalizată de paladiu. Dialchilarilfosfonaţii au fost preparaţi cu bune randamente prin reacţia dintre bromuri de aril şi dialchilfosfiţi, în prezenţă de trietilamină şi o cantitate catalitică de tetrakis (trifenilfosfină)-paladiu. Se consideră că speciile de paladiu (0) suferă o adiţie oxidativă cu bromura de aril şi formează un complex de arilpaladiu, care poate fi considerat intermediarul cheie. Atacul dialchilfosfitului la complexul de arilpaladiu conduce la dialchilarilfosfonat. Trietilamina regenerează speciile de paladiu (0) cu depunere de $Et_3N \cdot HBr$. Aceste specii de paladiu (0) intră în alt ciclu de reacţii. Fosfonarea catalizată de paladiu a fost aplicată cu succes şi la sinteze stereoselective a dialchilvinilfosfonaţilor din bromuri de vinil.

HIRAO, MASUNAGA, T., YAMADA, N., OHSIHIRO, Y. şi AGAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 3, mart. 1982, p. 909—913.

E.B

Epoxidarea propenei pe catalizatori de argint. Autorii au preparat catalizatori de argint fără suport, cu suprafaţa specifică mică, cu structura de pori uşor de străbătut, şi au studiat posibilităţile de epoxidare a propenei pe aceşti catalizatori, în reactoare cu flux de trecere, respectiv cu recirculare. La temperaturi de sub 500 K, respectînd cu stricteţe condiţiile izoterme, evitînd şi pericolul supraîncălzirii locale a catalizatorului, ei au reuşit să obţină oxid de propenă cu o selectivitate relativ bună, de aproximativ 50%. Pe baza rezultatelor experimentale, autorii presupun că oxidarea propenei urmează şi ea două căi paralele: adiţia de radical superoxidic la dubla legătură, urmată de descompunerea complexă a peroxidului duce la epoxidare, în timp ce oxidarea alilică ce are loc prin grupa metilică duce la oxidare completă. Vitezele acestor două procese primare pot fi măsurate împreună sub 500 K, dar la această temperatură, datorită oxidării ulterioare catalitice a oxidului de propenă, selectivitatea utilă prezintă un maxim de temperatură. În urma căldurii de reacţie mari a oxidării complete însă, sistemul are tendinţa de a se supraîncălzi local sau macroscopic, ceea ce face posibilă creşterea vitezei oxidării consecutive ulterioare a oxidului de propenă. De aceea, o selectivitate de oxid de propenă acceptabilă nu poate fi sesizată decît în condiţii speciale, în cazul asigurării unui transport excelent de căldură şi materie.

SZAKÁCS, S., MINK, GY. şi NAGY, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 4, apr. 1982, p. 145—149.

A.W.

Un nou derivat ftalidilic al acidului apovincaminic: esterul ftalidilic al acidului [3α, 16α]-eburnamenin-14-carboxilic [AF 698]. Un raport preliminar cu privire la proprietăţile lui chimice şi farmacologice. A fost sintetizat un nou derivat al apovincaminei, anume esterul ftalidilic al acidului apovincaminic, adică esterul ftalidinic al acidului (3α, 16α)-eburnamenin-14-carboxilic (AF 698). Sinteza a fost realizată din 3-bromftalidă şi apovincaminat de potasiu suspendat în N,N-dimetilformamidă, în prezenţa unei cantităţi catalitice de iodură de potasiu. Sînt indicate cele mai importante proprietăţi fizice şi chimice ale acestui acompus. Proprietăţile lui farmacologice sînt discutate comparativ cu cele ale vincaminei, un alcaloid înrudit cu eburnamenina, amîndoi compuşii fiind sub formă de clorhidraţi. S-a constatat că AF 698 manifestă o toxicitate acută mai mică decît vincamina şi o mai bună acţiune vasodilatatoare.

MARZO, A., SACCARELLO, M. L., STRADI, R., QUADRO, E., GALZIGNA, L., TARTARINI, S. şi REALI, L., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **32** (1), nr. 6, iun. 1982, p. 601—603.

E.B.

Activităţile amoebicidă şi fungicidă ale unor noi chinazolone. Nucleul chinazolonic prezintă o varietate de activităţi biologice interesante. Autorii au sintetizat 11 noi chinazolone prin condensarea 2-fenilantranilului cu o peptidă (glicilglicină, glicilglicilglicină şi glicilleucină) în piridină. Compuşii au fost caracterizaţi prin punctele lor de topire, analize elementare şi spectre în infraroşu. Unii din compuşii sintetizaţi manifestă o bună activitate fungicidă, în timp ce alţii au o activitate fungicidă moderată, iar cîţiva sînt complet lipsiţi de activitate. Un număr considerabil de compuşi manifestă activitate amoebicidă.

GUPTA, R. C., SAXENA, A. K., AHMAD, S., SHANKER, K. şi KISHOR, K., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **32** (1), nr. 6, iun. 1982, p. 598—600.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Economie de energie la uscarea prin reglarea umidităţii aerului evacuat. Uscarea produselor chimice, farmaceutice şi alimentare este legată de un mare consum de energie primară. Mai cu seamă cu perioada creşterii preţurilor energiei, eforturile îndreptate asupra optimizării proceselor dobîndesc o importanţă deosebită. Măsuri de economisire pot fi luate cu ajutorul unor modificări ale aparaturii, dar şi controlul procesului trebuie îmbunătăţit prin introducerea unei tehnici perfecţionate de măsurare şi reglare sau prin modificarea formulării produselor. În articol se prezintă principiul unui nou procedeu de măsurare bazat pe căldura de condensare, modul de lucru şi un exemplu de realizare practică.

APELT, J. şi BAHNER, F., Chem. Ind., **105** (XXXIV), nr. 6, iun. 1982, p. 417—418.

A.W.

Determinarea energiei necesare pentru circuitul de răcire al unui reactor chimic. Cu ajutorul unui model matematic al unui reactor chimic cu serpentină de răcire exterioară sudată, s-au studiat variaţiile valorilor coeficienţilor de transmisie termică, a vitezei de răcire, a consumului de agent de răcire, a randamentului de răcire şi a consumului de energie în funcţie de parametrii constructivi ai sistemului de răcire. Au fost deduse ecuaţiile care descriu sistemul optim de răcire, corespunzător unui consum minim de energie.

VALÁŠKOVA, Z. şi HORÁK, J., Chem. Prům., **32** (57), nr. 4, apr. 1982, p. 169—173.

G.G.

Mecanismul transportului de masă de la suprafaţă către patul fluidizat. Prin analogie cu mecanismul transferului de căldură de la o suprafaţă plană şi de la o suprafaţă cilindrică, cufundate într-un strat fluidizat, s-a studiat mecanismul de masă „în pachete" de la suprafaţă către un pat fluidizat neomogen, format din particule de material granulat. Valorile medii ale coeficienţilor de transport de masă, deduse prin calcul din formulele propuse, sînt comparabile cu valorile obţinute experimental.

SUPRUN, V. M., Him. Prom., nr. 6, iun. 1982, p. 368—369.

G.G.

Transferul de masă în extractoare cu disc rotativ. De deosebită importanţă pentru hidrodinamica şi transferul de masă în extractoare cu disc rotativ este repartiţia după mărimi a picăturilor, în mod simplificat, desemnată şi ca diametrul mediu al picăturilor. Modele pentru diametrul mediu al picăturilor au fost propuse de diferiţi cercetători. La extractoarele cu disc rotativ, amestecarea axială în cele două faze are influenţă preponderentă devenind deseori o mărime determinantă odată cu creşterea diametrului extractorului. Cele mai importante modele fundamentale pentru amestecarea axială sînt modelul de dispersie şi modelul celular. Ţinînd seamă de aspectele comportării la transfer de masă, analiticii şi tehnicii securităţii au fost alese patru sisteme de substanţe pentru lucrările experimentale. La aceste sisteme, tricloretena reprezenta faza dispersă de rafinat şi apa, faza continuă de extract, în timp ce metanolul, *n*-propanolul respectiv acidul acetic au fost introduse drept componente de tranziţie. Pe baza rezultatelor experimentale s-a efectuat modelarea diametrului mediu al picăturilor, al fracţiunii de volum de fază dispersă, precum şi al transferului de masă. De asemenea s-a stabilit un model pentru calcularea înălţimii extractorului, ţinînd seamă de modificările fluxului volumar. Aici au fost incluse şi efectele amestecării axiale.

HARTUNG, J. şi WEISS, S., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 6, iun. 1982, p. 300—304.

E.B.

Cristalizarea topiturilor dintr-o singură componenţă în cristalizoare cu bandă. Se propune o descriere matematică a procesului de cristalizare a topiturilor monocomponente în cristalizoare cu bandă. Formulele matematice propuse prezintă o bună concordanţă cu datele experimentale. Folosind metoda diferenţelor finale, s-a cercetat influenţa principalilor parametri tehnologici asupra desfăşurării procesului, utilizînd spre exemplificare cazurile tehnologiilor de cristalizare a sulfului şi a naftalinei. În calculele elaborate s-au luat în consideraţie: cantitatea de căldură acumulată de banda metalică; cinetica de creştere a cristalelor; răcirea suprafeţei libere a topiturii.

GHELPERIN, N. I., TARAN, A. L., TARAN, A. V. şi LAPŞENKOV, G. I., Him. Prom., nr. 6, iun. 1982, p. 360—362.

G.G.

Instalaţii Ziclodest — aparaturi de distilare pentru apă ultrapură chiar pentru puteri nominale mici. Deşi sînt în discuţii metode noi pentru obţinerea de apă ultrapură, sînt motive pentru care se recurge la metoda mai veche,

distilarea. Domeniul principal de folosire a aparatelor de distilare pentru apa ultrapură rămîne industria farmaceutică unde apa trebuie să răspundă cerinţelor de calitate: să fie lipsită de germeni, să fie lipsită de pirogene, să fie chimic pură, să fie lipsită de particule. Un aparat nou pentru obţinerea de apă ultrapură este instalaţia Ziclodest. Este un procedeu termic în suprapresiune care permite deci siguranţa rezolvării unor probleme microbiologice. Concepţia procedeului este economică prin faptul că foloseşte un sistem de pompe termice, deci necesită costuri reduse de energie; nu foloseşte apă de răcire şi nu produce sau produce numai cantităţi minime de ape reziduale. Din proces rezultă un distilat practic lipsit de particule. La producerea unui distilat rece se consumă numai circa 30 Wh/kg. În afară de instalaţia mare, ZD 500, au fost construite şi instalaţii mai mici, ZD 150, care pot produce 100—180 l/h. Acţiunea de separare a instalaţiilor Ziclidest este deosebit de bună. Astfel, la desalinarea unei ape de mare, conductibilitatea poate scade de la 300 000 μS/cm la 7—15 μS/cm. În cazul distilării apelor de conductă, conductibilitatea scade la 2—5 μS/cm. La ape dure trebuie folosit în prealabil un dedurizant. Dacă este necesară o apă cu o conductibilitate de circa 0,1 μS/cm, alimentarea instalaţiei se face cu apă deionizată.

HOISS, J., Pharm. Ind., 44, nr. 5, mai 1982, p. 524—528.

E.B.

Reactoare-agitatoare pentru sinteze de polimeri. Construcţia reactoarelor cu agitare folosite în industrie depinde de diferitele cerinţe ale chimiei polimerilor şi este imprimată în esenţă de proprietăţile monomerilor care trebuie prelucraţi, metodele de sinteză, procedeul industrial ales şi proprietăţile polimerilor fabricaţi. În articol se descriu agitatoarele pentru sinteze de polimeri în fază lichidă, adică obţinuţi prin polimerizarea în bloc, în soluţie, prin precipitare, în perle şi în emulsie. Cum cele mai importante aspecte parţiale la sintezele de polimeri în reactoare-agitatoare sînt amestecarea şi îndepărtarea căldurii, sînt prezentate şi discutate diferitele probleme legate de agitatoarele industriale, ca: omogenizarea, suspendarea, dispersarea, transferul de căldură, precum şi problematica trecerii la scară mai mare a reactoarelor-agitatoare („scale-up"). Întrucît pentru îndepărtarea căldurii rezultate la sinteze de polimeri în reactoare-agitatoare, dintre cele trei tipuri de răcire (răcire directă, răcire indirectă, răcire evaporativă) cel mai uzual tip de răcire este răcirea indirectă, se arată pe larg posibilităţile ei de realizare (cu ajutorul unei mantale, cu schimbător de căldură interior, cu schimbător de căldură exterior). În final sînt discutate cele mai importante măsuri de securitate care trebuie avute în vedere la funcţionarea reactoarelor de polimerizare.

GERSTENBERG, H., SCKUHR, P. şi STEINER, R., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 6, iun. 1982, p. 541—553.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Electroliza clorurii alcaline după procedeul cu membrană. Deşi prima instalaţie de electroliza clorurii de sodiu cu membrană a intrat în funcţiune în 1975, de abia din 1979/1980 există membrane care permit o funcţionare economică a celulelor pe scară industrială. Introducerea membranelor schimbătoare de ioni în locul membranelor de azbest este cunoscută din 1952, dar de abia membranele perfluorurate ale firmei Du Pont, prin stabilitatea lor la coroziune faţă de clor şi hidroxid de sodiu, la 80—90°C, au deschis perspective la introducerea lor la electroliza clorurii alcaline. Între timp şi alte firme au fabricat mai multe tipuri de membrane schimbătoare de cationi. În articol sînt descrise diferite tipuri de membrane schimbătoare de ioni, precum şi cele mai uzuale tipuri de celule. Sînt arătate avantajele procedeului cu membrane în comparaţie cu procedeul cu diafragmă şi procedeul cu amalgam, ţinîndu-se seamă de capacitatea instalaţiei, poziţia ei, situaţia solei şi a sării, concentraţia de hidroxid urmărită, optimizarea raportului costul curentului / densitatea de curent. Avînd în vedere însemnătatea consumului de energie şi, în special, de consumul de curent pentru electroliza clorurii de sodiu, sînt indicate lucrările de dezvoltare în domeniul unei scăderi a consumului de energie, ceea ce corespunde cu o micşorare a tensiunii celulelor. Ca linii de cercetare şi dezvoltare se discută: micşorarea supratensiunii de hidrogen la catod, introducerea de catozi consumatori de aer în locul catozilor producători de hidrogen, electroliza cu membrană sub presiune şi procedeul SPE.

BERGNER, D., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 6, iun. 1982, p. 562—570.

E.B.

„Procedeul Leuna-Gaselan", un nou procedeu industrial de desulfurare a gazelor. Cercetarea unui nou solvent selectiv, N-metil-ε-caprolactama (NMC) a indicat proprietăţi foarte favorabile pendezacidularea, mai ales desulfurarea unor gaze tehnice şi gaze naturale. Pe baza acestui solvent a fost stabilit „procedeul Leuna-Gaselan", care este descris în articol. Cu acest procedeu au fost efectuate încercări tehnologice în scopul lămuririi flexibilităţii procedeului referitoare la multitudinea factorilor posibili de influenţă existenţi şi a modificărilor posibile pentru realizarea unor rezultate tehnico-economice optime. Ca urmare au fost cercetate cele mai diferite gaze naturale şi de sinteză cu variaţi parametri de gaz brut şi diverse cerinţe pentru gazul pur. Variabilitatea procedeului este prezentată pe baza a trei exemple: desulfurarea gazului natural, purificarea gazului de iluminat, condiţionarea de gaz combustibil. Procedeul arată o largă aplicabilitate, o mare variabilitate şi o tehnologie simplă.

WEHNER, K., SCHLICHT, B., MINAK, P. şi BURK, W., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 6, iun. 1982, p. 291—294.

E.B.

Produsele reacţiei dintre trioxidul de sulf şi amoniac. În procesul de producere a acidului sulfaminic în fază gazoasă, din SO_3 şi NH_3 se obţine ca produs intermediar imidosulfonatul de amoniu, substanţă microcristalină, de culoare albă. Pentru întîia oară, prin analize spectrale şi roentgenografice, au fost identificaţi şi caracterizaţi o serie de alţi compuşi, care apar în produsele intermediare ale reacţiei dintre SO_3 şi NH_3, şi anume: diamoniuimidosulfonatul $NH(SO_3NH_4)_2$; triamoniuimidosulfonatul $NNH_4(SO_3NH_4)_2$; sulfamatul de amoniu; nitrilsulfonatul de amoniu; sulfatul de amoniu. Datele experimentale obţinute au fost folosite pentru elaborarea tehnologiei de producere a imidosulfonatului de amoniu şi a acidului sulfaminic.

KRASILNIKOVA, I. G., LENEVA, Z. L., MELNIKOVA, S. V. ş.a., J. Neorg. Him., 27, nr. 6, iun. 1982, p. 1377—1380.

G.G.

Fabricarea pentasulfurii de fosfor în VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Dintre toate posibilităţile de sinteză posibile, pentru fabricarea pentasulfurii de fosfor vine în considerare numai reacţia dintre fosfor alb şi sulf în topitura produselor de reacţie. Există în acest scop procedee discontinue, semicontinue şi continue. La Bitterfed se lucrează cu un procedeu continuu în două trepte. Procedeul, descris în articol, permite o dozare exactă a fosforului şi sulfului, precum şi o îndepărtare optimă a căldurii. Randamentul realizat este peste 99%. Concepţia procedeului şi a reactorului principal permite realizarea unor instalaţii cu capacitate pînă la circa 25 000 t/a cu numai o singură unitate de reacţie, ceea ce conduce la costuri de instalare şi întreţinere reduse.

SCHUMANN, R., ZSCHALICH, A. şi MATSCHINER, H., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 6, iun. 1982, p. 294—298.

E.B.

Ingineria chimică a hidrogenării cărbunilor în reactoare cu fază de nămol. În S.U.A. şi R.F.G. se depun din nou eforturi pentru obţinerea de carburanţi din cărbuni. „Noua tehnologie" aplicată în R.F.G. este, practic, vechiul procedeu Bergius-Pier, cu mici modificări, care privesc prelucrarea reziduului şi presiunea în reactor. După acest procedeu, cărbunele este măcinat şi triturat cu uleiuri grele. Terciul de cărbune este presat pînă la presiunea de reacţie şi apoi încălzit la temperaturi peste 400°C. În cursul procesului de încălzire, cărbunele este lichefiat în mare

măsură. În continuare, el este încălzit în reactoare în serie la 460—480°C, cînd moleculele mari de cărbune, în prezenţă de hidrogen, sînt parţial cracate şi hidratate. Catalizatorul este format din masa Bayer şi sulfat de fier dispersate foarte fin. Partea centrală a acestei etape din procedeu o formează reactoarele. Astăzi, în R.F.G. pot fi construite reactoare la presiune înaltă care au peste 50 de ori volumul reactoarelor folosite iniţial de IG Farben pentru hidrogenarea cărbunilor. Sînt înregistrate şi mari progrese în tehnica reglării şi măsurării. În articol sînt discutate o serie de aspecte legate de asemenea reactoare mari: repartiţia gazului şi lichidului în reactorul cu fund rotund, zona de încălzire în primul reactor, repartiţia concentraţiei solidului pe înălţimea reactorului, reamestecarea fazei de gaz cu faza lichidă, suprafaţa de schimb, cinetica reacţiilor, securitatea reactoarelor mari, separatorul termic integrat. Aceste aspecte se referă la problemele de inginerie chimică ale reactorului cu fază de nămol, prin fază de nămol înţelegîndu-se un lichid care conţine solide fine în suspensie şi care este străbătut de un gaz.

KÜRTEN, H., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 5, mai 1982, p. 409—415.

E.B.

Tendinţe de dezvoltare a hidrogenării cărbunelui după procedeul IG. Se prezintă o schemă simplificată a procedeului IG iniţial, constînd în măcinarea cărbunelui mărunţit şi uscat împreună cu ulei provenit din proces şi catalizator, alimentarea terciului obţinut, împreună cu hidrogen, în reactor, separarea fazei gazoase de cea lichidă/solidă, prelucrarea multiplă a diferitelor faze rezultate, în vederea obţinerii unor uleiuri şi a cocsului. Hidrogenarea cărbunelui are loc, prin urmare, într-o fază ce a fost denumită „nămol". Recent au fost date în funcţiune instalaţii pilot mai mari pentru hidrogenarea după procedeul de mai sus. Însă, dacă la procedeul iniţial hidrogenarea se făcea de obicei la 700 bar, la variantele noi presiunea a fost redusă la 300. Înainte de a se trece la realizarea la scară industrială, este necesară verificarea conceptului hidrogenării în privinţa punctelor lui slabe, care apar în primul rînd în faza „de nămol". În cazul unor dezvoltări favorabile, se aşteaptă ca instalaţia industrială să intre în funcţiune în anul 1990.

SCHICKETANZ, W. şi HAUSDÖRFER, B., Chem. Ind., 105 (XXXIV), nr. 6, iun. 1982, p. 406-408.

A.W.

Factorii care influenţează asupra economicităţii instalaţiilor de gazeificare a cărbunilor. Articolul se referă la procesele, care gazifică cărbunele la temperaturi ridicate. Din această categorie fac parte gazificarea în baie de fontă, care lucrează după principiul convertizoarelor pentru obţinerea oţelului din fier brut şi deşeuri de fier, procedeul Koppers-Totzek, care operează la presiune normală şi gazifică cărbunele uscat, împreună cu oxigen pur şi mici cantităţi de vapori de apă în pat antrenat, precum şi procedeul Prenflo, al cărui principiu de funcţionare este acelaşi ca la procedeul precedent, dar care lucrează sun presiune. După o prezentare schematică a acestor procedee, articolul le compară între ele pe baza următoarelor criterii: capacitatea instalaţiilor, materii riile prime folosite, cheltuielile de investiţii şi de regim. Dintre concluziile mai importante ale calculelor de economicitate efectuate cu ajutorul unor programe de simulare menţionăm: Gazificarea în baie de fontă realizează o economicitate comparabilă cu a procedeului Koppers-Totzek numai la preţuri ridicate ale cărbunelui, dar dacă s-ar reuşi obţinerea unor produse gazoase utilizabile direct pentru încălzire sau pentru reducere, economicitatea primului procedeu ar fi îmbunătăţită. Gazificarea sub presiune oferă faţă de cea Koppers-Totzek avantajele economisirii energiei de compresiune şi ale unor grade de gazificare mai ridicate pentru sorturi de cărbuni cu reactivitatea mai mică. Alimentarea unui praf de cărbune uscat este în general de preferat alimentării unei suspensii de praf de cărbune în apă.

GOEKE, E. şi SCHMIDT-TRAUB, H., Chem. Ind., 105 (XXXIV), nr. 6, iun. 1982, p. 401—405.

A.W.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Elaborarea unui nou procedeu de obţinere a îngrăşămintelor complexe şi a produselor furajere pe bază de carbamidă. Pe o instalaţie model şi într-o instalaţie pilot a fost pusă la punct tehnologia şi s-au elaborat soluţiile optime de aparatură şi utilaje pentru prelucrarea carbamidei topite, rezultate din treapta întîia de distilare, avînd o presiune reziduală de 17—20 kg/cm², temperatura de circa 160°C şi următoarea compoziţie chimică: $CO(NH_2)_2$ — 59,2—61,1%; NH_3 — 8,6—8,3%; CO_2 — 2,7—4,4%; H_2O — 29,5—26,2%. Topitura s-a neutralizat cu acid ortofosforic, în proporţii care să asigure diferite raporturi N: P_2O_5 în produsul finit. S-au stabilit condiţiile de lucru optime şi a fost elaborat fluxul tehnologic complet pentru producerea de îngrăşăminte complexe (NP şi NPK) şi produse furajere pe bază de carbamidă. Se dau schemele utilajelor principale şi schema pe aparate a instalaţiei.

SARBAEV, A. N., POLEAKOVA, Z. A. şi KOREAKIN, A. G., Him. Prom., nr. 6, iun. 1982, p. 343—346.

G.G.

Creşterea rezistenţei mecanice a carbamidei granulate prin tratare cu polifosfat de sodiu. S-a elaborat o nouă tehnologie pentru mărirea rezistenţei mecanice a carbamidei granulate, bazată pe introducerea în soluţia de carbamidă, înainte de prima treaptă de evaporare, a unei soluţii de polifosfat de sodiu (PPN), $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ (în care $n = 20—30$), în cantităţi pînă la 0,7% în greutate. S-a cercetat influenţa cantităţilor de PPN introduse în soluţie şi a gradului de polimerizare (n) a acestora asupra rezistenţei mecanice a granulelor de carbamidă, stabilindu-se că un adaos de 0,15% PPN asigură o creştere a rezistenţei mecanice a granulelor cu diametrul de 2 mm pînă la 780—818 g/granulă. S-a studiat mecanismul de acţionare a PPN asupra granulelor.

KUZMENKOV, M. I., PECIKOVSKI, V. V., IVANOV, V. A. ş.a., Him. Prom., nr. 6, iun. 1982, p. 351—352.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Reacţia în fază gazoasă între acetilenă şi acid acetic diluat. Producerea simultană de acetaldehidă şi acetat de vinil. A fost efectuat un studiu asupra sintezei acetatului de vinil pornind de la acetilenă şi o soluţie apoasă de acid acetic, de diferite concentraţii, în prezenţa unui catalizator pe bază de acetat de zinc pe suport de cărbune activ (de tip MAVP, de la Montedison), de uz industrial. S-a constatat că, lucrînd la o temperatură de 190—195°C şi cu un timp de contact de circa 4 s şi operînd cu un raport molar C_2H_2/CH_3COOH de 4:1, se obţine o conversie a acidului acetic de 90%, cu o selectivitate pentru acetatul de vinil de aproximativ 90%. S-a constatat că efectul preponderent al apei (conţinute în acid acetic), care este puternic chimiosorbită pe suprafaţa catalizatorului, este acela de a reduce viteza de reacţie fără să modifice selectivitatea procesului cu privire la acetatul de vinil, inducînd formarea concomitentă de acetaldehidă. Din măsurători cinetice au fost stabilite ecuaţii empirice pentru viteza iniţială de formare a acetatului de vinil şi a acetaldehidei. Se presupune un mecanism de reacţie care consideră că acetilena şi apa sînt ambele chimiosorbite pe suprafaţa catalizatorului, etapa determinantă de viteză fiind reacţia dintre acetilena adsorbită şi acidul acetic din faza gazoasă, sau, respectiv, apa adsorbită pe suprafaţă. Studiul efectuat a indicat posibilitatea de a prepara amestecuri de acetat de vinil şi acetaldehidă în două etape consecutive de reacţii constînd în hidratarea oxidativă a acetilenei la acid acetic urmată de reacţii de adiţie a acetilenei la apă şi la acid acetic.

ALBANESI, G. şi MOGGI, P., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 4, apr. 1982, p. 235—239.

E.B.

MEDICAMENTE

Dezvoltarea unei instrumentaţii suplimentare pentru o mai bună evaluare a cercetărilor cu privire la testele de dezintegrare. Farmacopeea europeană

verifică rezistența sau dezintegrarea tabletelor, drajeurilor și capsulelor cu un dispozitiv normat. Și alte farmacopee prevăd procedee de testare similare sau ușor modificate. Evaluarea rezultatelor testelor efectuate cu aparatura prevăzută de farmacopeea europeană este, însă, deseori îngreunată în cazul unui mediu colorat sau tulbure. Acest inconvenient poate fi înlăturat printr-un dispozitiv auxiliar propus de autori. Acest dispozitiv este format dintr-un sistem de oglinzi și lămpi. El permite stabilirea punctului final de dezintegrare cu exactitate și în medii colorate sau tulburi. Deoarece toate probele se găsesc în cîmpul vizual al observatorului, procesul de dezintegrare poate fi sesizat repede, cu siguranță și fără efort. Pe lîngă stabilirea exactă a punctului final de dezintegrare pot fi observate toate modificările survenite în timpul testării. Dispozitivul auxiliar permite determinarea concomitentă a timpului de dezintegrare la 24 de probe. El nu modifică normele prevăzute de farmacopee pentru instrumentația de testare a dezintegrării. Cu dispozitivul auxiliar au fost stabilite cu exactitate duratele de dezintegrare la 170 de probe (tablete, drajeuri, capsule) din 180.

THOMA, K. și HECKENMÜLLER, H., Pharm. Ind., 44, nr. 5, mai 1982, p. 521—523.

E.B.

Numărarea microbilor prin metoda filtrării pe membrană microporoasă. Considerații asupra reproductibilității rezultatelor. Se examinează problema reproductibilității rezultatelor din diferite laboratoare la efectuarea unor numărători de microbi prin metoda filtrării pe membrane microporoase. Se compară între ele membrane confecționate din materiale diferite și produse de firme diferite. Sînt comparate de asemenea, rezultatele obținute cu membrane supuse la două metode diferite de tratamente de sterilizare (sterilizare cu abur și sterilizare cu oxid de etilenă). Rezultatele obținute indică că, întrucît membranele sînt confecționate din materiale cu termolabilitate variabilă, este mai bine ca sterilizarea să fie efectuată prin metoda cu oxid de etilenă. În afară de aceasta, se pare că rezistența diferită la căldură este legată nu numai de materialele din care se compun membranele, dar și de procesele de confecționare a lor. Motivele pentru care rezultatele obținute în laboratoare diferite și cu membrane produse de firme diferite variază între ele nu sînt explicate complet în articol; aceste motive urmează a fi elucidate prin continuarea investigațiilor și dobîndirea a noi date experimentale.

BARZAGHI, D., BELLA, G., BIZZARRI, D., BURINATO, C., CAFIERO, M., CARAZZONE, M., FAVA, M., GENOVA, R., PIOVANI, D., VERONESE, M., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 1, ian. 1982, p. 43—52.

A.W.

COROZIUNE

Sinteza unor esteri acrilici ai oligomerilor dian-epoxidici care se usucă la aer. Soluțiile de maleinați de oligoesteri (MOE) în monomeri vinilici sînt folosite în industria electrotehnică ca lacuri de imersie lipsite de solvent. De aceea, pentru tehnica electroizolantă, oligoesterii nesaturați obținuți din acizii metacrilic și acrilic au deosebit interes. Aceste produse, cunoscute drept „epoxiacrilați" (EA) reprezintă, conform proprietăților lor, un hibrid de oligomeri EP și de oligoesteri nesaturați și se caracterizează prin deosebită adeziune și rezistență chimică, capacitate redusă de acceptare de apă și excelente proprietăți electroizolante. Pentru sinteza de EA au fost folosiți oligomeri EP cu un echivalent de epoxid de 204,8 — 307,1 g, anhidrida Δ^4-tetrahidroftalică și acid (met)acrilic de puritate 99,5%. La esterificare cu acidul (met)acrilic au fost folosiți drept catalizatori: sarea cuaternară de amoniu „Benzalcon A" (un produs al firmei Bayer), trietilamină, dimetilanilină, dietilanilină, trietanolamină. Pentru obținerea de lacuri fără solvent a fost folosit EA sub forma unor soluții 65% în stiren. Reticularea se poate efectua cu ajutorul unui sistem de oxidare-reducere „inițiator de naftenat de cobalt" de tip peroxid sau hidroperoxid. Cînd nu sînt indicate condițiile de reticulare, atunci îngroșarea în cazul EA și al soluțiilor sale stirenice se face cu benzoat de *terț*-butil și naftenat de cobalt, la 120°C. Prin realizarea concomitentă a unei excelente capacități de cementare, a unor foarte bune proprietăți dielectrice, unei reduse capacități de acceptare de apă, unei viscozități reduse și a unor bune posibilități pentru uscare la aer, noile produse EA s-au dovedit a avea perspective nu numai ca lacuri de impregnare electroizolante lipsite de solvent, ci și ca lianți pentru materiale de compoziție.

JELEV, J. și MICHAILOV, M., Farbe Lack, **88**, nr. 6, iun. 1982, p. 447—452

E.B.

Cu privire la structura moleculară și cristalină a pigmenților galbeni mono-„azo". Pigmenții galbeni monoazoici fac parte din cei mai vechi pigmenți organici de sinteză. Ei sînt cunoscuți sub numele de pigmenți de tip „Hansa". Se obțin prin cuplarea unor aniline diazotate cu anilida acidului acetilacetic. Substituții în componenta diazoică, precum și în restul de anilidă a condus la o serie mare de alți pigmenți. Dezvoltarea pigmenților galbeni Hansa a arătat că introducerea de grupe carbonamidice în molecula de pigment îmbunătățește comportarea la migrare și față de solvenți. La pigmenții galbeni benzimidazolonici, la restul de anilidă al componentei de cuplare este condensat un rest de uree, —NH—CO—NH—, formînd inelul benzimidazolonic. Deoarece modificări relativ mici ale structurii chimice conduc la apreciabile îmbunătățiri ale proprietăților aplicative ale pigmenților, prezintă deosebit interes cercetări de structură moleculară și cristalină. Pe lîngă cercetările spectroscopice (spectre de masă, RMN, IR) sînt necesare și analize structurale tridimensionale cu raze Röntgen deoarece numai acestea dau indicații exacte cu privire la lungimile și unghiurile legăturilor, la legăturile de hidrogen, la poziția moleculei de pigment în celula elementară și la structura cristalină completă. S-a constatat că structurile moleculare și cristaline ale pigmentului galben monoazoic de tip Hansa și ale pigmentului galben benzimidazolonic corespund în largă măsură, cu o singură excepție, anume: la pigmentul benzimidazolonic apar legături de hidrogen intermoleculare astfel încît moleculele de pigment sînt așezate în benzi duble. Este pentru prima dată că o asemenea structură cristalină apare la un pigment azoic. Se conclude că deosebita comportare la migrare și față de solvenți a unor molecule relativ mici de pigment benzimidazolonic trebuie pusă în legătură cu existența legăturilor de hidrogen și cu formarea unei structuri în benzi.

HUNGER, K., PAULUS, E. F. și WEBER, D., Farbe Lack, **88**, nr. 6, iun. 1982, p. 453—458.

E.B

Acțiunea anticorosivă a grundurilor. Influențare de către tipul vopselelor care succed. Datorită numărului mare de lianți, solvenți și aditivi disponibili a crescut foarte mult posibilitatea unor interacțiuni nedorite într-un strat de vopsea și cu atît mai mult între mai multe straturi astfel încît nu mai este posibil să se prevadă teoretic interacțiunile de așteptat și acțiunea lor asupra acoperirilor. De aceea la fiecare caz trebuie să se cerceteze stratul în sine, iar la sisteme, posibilitatea de combinare a straturilor aparte într-un sistem. La cercetarea comportării anticorosive a unor acoperiri, de exemplu la sisteme de lacuri uzuale pentru reparații de automobile, s-a putut constata că aceleași grunduri se comportă diferențiat în privința formării de bule, ruginire în profunzime și aderență, la acțiune mai îndelungată la umiditate, în funcție de straturile intermediare, respectiv de stratul de acoperire de vopsea. Pe baza unor exemple din seria sistemelor de lacuri folosite pentru repararea automobilelor s-a cercetat care sînt parametrii care influențează modificările de proprietăți. S-a constatat că la sisteme de vopsele, proprietățile nu sînt determinate numai de lianții și pigmenții folosiți, ci și de interacțiunile dintre solvent și straturile individuale de vopsea. Dar interacțiuni nu au loc numai între straturi de vopsele care se ating, ci o modificare într-un strat poate exercita o influență într-un strat mai îndepărtat.

HAAGEN, H., Farbe Lack, **88**, nr. 7, iul. 1982, p. 534—540.

E.B.

Despre posibilitatea obținerii unor straturi cu grosimea prestabilită la zincarea pe cale ignee. Se relatează despre rezultatele unor experiențe efecuate pe un mare număr de probe și evaluate prin metode de statistică matematică, în legătură cu comportarea la zincare, mai ales a țevilor de oțel din St 35b-2 și eroarea determinărilor magnetometrice de grosime a straturilor protectoare de zinc aplicate prin imersare. Influența rugozității suportului asupra creșterii stratului în topiturile de zinc și asupra formării structurii straturilor, pe de o parte, și dependența valorilor găsite magnetometric și a coroziunii în apa mării de structură, pe de altă parte, cauzează dispersii considerabile și permit numai determinarea unor relații probabile (medii). Se ajunge la concluzia că grosimea medie a stratului reprezintă parametrul de control indicat, în timp ce valoarea definită ca grosime nominală nu este o mărime semnificativă pentru zincările prin imersare. Pentru conductele expuse apei mării sînt date grosimi medii probabile de 100, 150 sau 200 μm, care servesc drept grosimi calculate de straturi la proiectarea după criterii de siguranță. Se dau funcțiunile de regresie pentru comportarea la zincare a St 35b-2, pentru domeniul de dispersie a grosimilor de strat efective și a celor măsurate magnetic și electromagnetic și pentru dependența grosimii medii probabile la zincare (la 460°C) de conținutul de Si al materialului suportului.

BÖHM, D. și HARTIG, D., Korrosion, 13, nr. 3, 1982, p. 142—158.

A.W.

Cercetări pe aliaje de grătar în privința influenței lor asupra funcționării bateriilor de plumb pentru demaroare. Au fost efectuate cercetări pe grătare model pentru diferite aliaje de plumb cu conținut redus de Sb, rezultatele obținute lăsînd să se tragă concluzii cu privire la caracteristicile de funcționare a bateriilor de plumb pentru demaroare, pe baza acestor aliaje. S-au studiat comportarea la coroziune la intensitate de curent constantă și tensiune de celulă constantă, degajarea de gaze la tensiune constantă, autodescărcarea prin dezvoltare de hidrogen și comportarea intensitate de curent—potențial. Se fac considerații asupra influenței conținutului de Sb, As și Se al acestor aliaje.

KADEN, G. și PÄTZOLD, V., Korrosion, nr. 13, 2, 1982, p. 83—95

A.W.

Contribuții la coroziunea pătrunsă a oțelurilor de CrNi în ape neutre. S-a studiat prin metode electrochimice comportarea la coroziunea pătrunsă a oțelurilor de CrNi în ape neutre, în funcție de calitatea apei, conținutul de clorură, temperatura apei și viteza de curgere. Drept parametru a servit în special potențialul de repasivare. Evaluarea statistică a dat o relație logarîtmică asigurată între potențialul de repasivare și concentrația de clorură, de forma: $E_{rep} = A + b \log \frac{C_{SO_4^{2-}}}{C_{Cl^-}}$. Constantele A și b depind de marca oțelului și de duritatea apei. De asemenea, există relații asigurate între potențialul de repasivare și temperatura apei, respectiv viteza de curgere. Potențialul de repasivare ia valori tot mai negative cu creșterea temperaturii și cu creșterea vitezei de curgere. Pe baza variațiilor nepermanente nu se pot deduce, însă, de aici corelații funcționale concludente. Mărcile de oțel examinate se pot divide în principiu în trei grupe de rezistență, care sînt independente de conținutul de clorură al apei. Spre deosebire de experiențele cu transfer simultan termic de la metal la apă, oțelurile cu Mo nu manifestă o rezistență mai mare la coroziunea pătrunsă decît oțelurile X8CrNiTi18.10 și X5CrNiTi26,6. Acest rezultat neașteptat se leagă, probabil, de micșorarea la coroziunea pătrunsă datorită incluziunilor nemetalice, mai ales de sulf, și elucidarea lui necesită noi date experimentale.

WERNER, H., RIEDEL, G. și VOIGT, CH., Korrosion, 13, nr. 3, 1982, p. 111—120.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea înaintată a apelor reziduale din industria chimică cu ajutorul cărbunelui activ. De multe ori, metodele biologice aplicate curent în industria chimică pentru purificarea apelor reziduale elimină numai parțial substanțele organice greu degradabile. Pentru a răspunde cerințelor de puritate indicate de dispoziții în vigoare, trebuie să se recurgă la introducerea unor procedee fizice sau chimice de purificare a apelor reziduale. Un asemenea procedeu este bazat pe adsorbția pe cărbune activ. Există mai multe alternative de integrare a etapei de adsorbție într-o instalație de purificare a apelor reziduale: tratament prealabil a unui curent parțial; tratament prealabil înaintea etapei biologice în cazul unor substanțe toxice din ape reziduale; combinarea purificării biologice cu cea adsorbtive prin introducere de cărbune activ, în formă de praf, în biologie, purificare ulterioară după instalația biologică sau eliminarea unor substanțe persistente din apele reziduale. Pe bază de exemple concrete din industria chimică se discută: adsorbția discontinuă; adsorbția continuă; adsorbția continuă cu regenerare integrată; combinarea purificării biologice cu cea adsorbtivă.

EISENÄCHER, K. și NEUMANN, U., Chem.-Ing.-Tech., 54, nr. 5, mai 1982, p. 422—448.

E.B.

DIVERSE

Sistemul de documentare chimică a pesticidelor pe baza grupei lor active și a scheletului lor molecular. Autorii au încercat să sistematizeze pesticidele după criteriile cercetării și ale proiectării moleculei, pe baza grupei lor active și a scheletului lor moleculer. Efectul grupei active legate de sisteme cu catena deschisă sau hetero/aliciclice este de obicei similar, dar diferă cînd se leagă de sisteme cu heterocicluri sau aromatice. În numeroase cazuri, însă, chiar ciclurile compușilor heteroaromatici se pot scinda în sol sau în organismul-țintă, acționînd în acest caz mai departe ca o catenă deschisă. În modul acesta, în sistemul preconizat de autori, grupele active legate de compuși cu catena deschisă, respectiv de cele ciclice, fac parte din aceeași categorie. În clasificarea lor pe baza scheletului molecular, caracterul aromatic dobîndește un rol deosebit. Clasificarea scheletelor moleculare se face pe baza scheletului deschis sau ciclic, a heteroatomilor și a numărului de cicluri.

PFLIEGEL, T. și OLAH, B., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 4, iun. 1982, p. 153—158.

A.W.

Utilizarea izotopilor în industria de aluminiu din Ungaria are 25 de ani. Articolul trece în revistă istoricul aplicării metodelor nucleare în industria de aluminiu din Ungaria, tratînd apoi diferitele domenii de utilizare și rezultatele obținute în acestea. Se discută cercetările cu trasori efectuate la scară de laborator și de uzină, metodele analitice nucleare aplicate, respectiv elaborate, precum și utilizarea surselor de radiații închise. Se arată că centrele de greutate ale activității corelate de cercetare + dezvoltare au urmat îndeaproape tendințele de dezvoltare ale industriei de aluminiu.

BUJDOSÓ, E. și TÓTH, L., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 4, apr. 1982, p. 160—169.

A.W.

Mutații cromozomice și mitoinhibiții influențate de unele halogenacetamide în *Allium Cepa*. S-a cercetat influența unor halogenacetamide asupra germinabilității semințelor de grîu și asupra creșterii plantelor tinere. Din experiențele, care au fost completate de o analiză cantitativă a mitozelor influențate de substanțe manifestînd cea mai mare activitate (iodacetamida) asupra tipurilor de tubercule de *Allium Cepa*, reiese că aceste substanțe acționează în esență ca mitoinhibitori, capabili să producă forme mitotice și mutații cromozomice mult diferite de normal. Astfel, ar putea fi posibil să se inducă mutații și în celulele meiotice la concentrații (m/1000), care nu sînt încă toxice pentru plantă.

MALATESTA, P., și CECCARINI, G., Pela, Boll. Chim. Farm., 121, nr. 1, ian. 1982 p. 35—42.

A.W.

Indicatori tehnico-economici '80

22. *ANILINĂ*

a. Procedeul Halcon

Acest procedeu permite obţinerea anilinei prin amonoliza în fază de vapori a fenolului.

În proces, fenolul este vaporizat, amestecat cu amoniac în exces, iar amestecul format este preîncălzit şi introdus într-un reactor adiabatic cu catalizator în pat fix. În reactor, amoniacul reacţionează cu fenolul formînd anilină şi apă. Produsele rezultate din reactor sînt răcite, parţial condensate, iar fazele rezultate, separate.

Fracţiunea de vapori, conţinînd amoniac nereacţionat este comprimată şi reciclată. Fracţiunea lichidă este supusă unui proces de stripare pentru separarea amoniacului dizolvat, apoi deshidratată şi distilată pentru obţinerea anilinei de mare puritate.

Fenolul nereacţionat, rămas de altfel în cantităţi mici, este recuperat sub forma unui azeotrop fenol-anilină care este reintrodus în reactor.

Calitatea principală a acestui procedeu constă în faptul că foloseşte un catalizator care permite practic conversia totală a fenolului în anilină, randamentul de conversie apropiindu-se de cel teoretic. Ca urmare a acestui fapt, purificarea anilinei este mult simplificată, iar produsul obţinut este de înaltă puritate.

Catalizatorul Halcon are o durată de utilizare de peste şapte ani. În comparaţie cu procedeele convenţionale de fabricare a anilinei prin reducerea nitrobenzenului, noul procedeu necesită o investiţie specifică mult mai mică, o instalaţie de anilină cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an prin amonoliză costînd în preţuri 1980, 10,5 mil. dolari.

Un alt avantaj al acestui procedeu constă în faptul că nefolosind ca materie primă nitrobenzenul, se elimină total dificultăţile întîmpinate cu acizii reziduali rezultaţi din procesul de nitrare.

Procedeul descris a fost industrializat în Japonia încă din anul 1970 într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an anilină. În anul 1981 a fost pusă în funcţiune în S.U.A. o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie de 90 000 t/an anilină.

b. Procedeul Sumitomo Chemical

Acesta este un procedeu convenţional care constă în hidrogenarea nitrobenzenului. Procesul decurge în prezenţa unui catalizator pe bază de cupru şi crom.

Hidrogenul proaspăt şi cel reciclat este preîncălzit şi introdus într-un evaporator încărcat cu nitrobenzen care, sub acţiunea căldurii hidrogenului se evaporă. Amestecul de vapori de hidrogen şi de nitrobenzen este introdus într-un reactor umplut cu catalizator în pat fix. Vaporii de anilină formaţi sînt răciţi şi condensaţi pentru separarea anilinei de vaporii de apă şi de hidrogenul nereacţionat.

Apa conţinută în anilina brută este separată cu ajutorul unui agent de deshidratare, iar purificarea anilinei se face prin distilare într-o coloană al cărui blaz este încălzit cu ulei.

Anilina conţinută în apa decantată este recuperată cu ajutorul unui striper şi introdusă la deshidratare.

Autorii procedeului, fără să dea vreun detaliu, menţionează că tehnologia de prelucrare a apelor reziduale este pusă la punct. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de anilină sînt următoarele:

— nitrobenzen, t	1,330
— hidrogen (100%), nm³	760
— abur de 24 at, t	0,530
— apă dedurizată, m³	2,4
— apă de răcire, m³	185
— energie electrică, kWh	100
— abur de 5,5 at debitat, t	0,750

Procedeul este aplicat în Japonia, într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an.

Calitatea anilinei produse este următoarea:

— indice de culoare (APHA)	max. 50
— greutate specifică (15/4°C)	1,025—1,028
— punct de solidificare min.	—6,2°C
— puritate	min. 99,8%
— conţinut în nitrobenzen	max. 5 p.p.m.
— umiditate	max. 500 p.p.m.

23. *BENZENUL*

a. Procedeul de aromatizare I.F.P.

Acest procedeu, francez, permite obţinerea unor cantităţi suplimentare de hidrocarburi aromatice şi, în principal, de benzen printr-un proces catalitic.

Ca materii prime pot fi folosite următoarele fracţiuni petroliere:

— fracţiunea cu limite de distilare 60—100°C pentru producerea cu precădere a benzenului;

— fracţiunea cu limite de distilare 115—170 pentru producerea unui amestec de xileni şi benzen;

— fracţiunea cu limite de distilare 70—155 pentru obţinerea benzenului şi a aromatelor C_8^+;

— benzina provenită de la cracarea catalitică.

— benzina grea provenită de la hidrocracare.

În ceea ce priveşte sistemul de catalizator folosit, Institutul francez al petrolului precizează că foloseşte promotori specifici care permit o creştere a selectivităţii în procesul de aromatizare, care duce la randamente sporite atît în hidrocarburi aromatice, cît şi în hidrogen. În proces, regenerarea catalizatorului este continuă, iar rezistenţa mecanică a acestuia, deosebită.

Catalizatorul proaspăt este introdus pe la partea superioară a primului reactor şi circulă împreună cu produsele prin toate reactoarele. La ieşirea din reactoare, fluxul de gaze este trecut printr-un separator din care granulele de catalizator reţinute sînt introduse periodic într-un regenerator în pat fix. Întregul program de funcţionare al instalaţiei este programat cu ajutorul unui calculator electronic în timp real.

Gazele reciclate sînt purificate prin absorbţie şi răcire, fapt care permite îmbunătăţirea calităţii gazelor reciclate şi îmbunătăţirea randamentului de recuperare a hidrocarburilor aromatice.

Din amestecul de produse rezultate din procesul de aromatizare xilenii puri sînt izolaţi, printr-o distilare, de toluen, care poate fi utilizat direct la hidrodezalchilare, iar benzenul este izolat printr-o distilare extractivă.

Randamentele în hidrocarburi aromatice sînt exemplificate pe trei fracţiuni diferite, provenind fiecare din alt ţiţei (tabelul 1).

Tabelul 1

	Ţiţei provenind din:		
	Romaskino	Kuweit	arabic uşor
Limitele de fierbere, °C	60—110	115—170	70—150
Hidrogen, %	2,6	3,1	3,1
Aromatice:			
— benzen	15	2,3	6,2
— toluen	24,9	17,7	24,6
— xileni	13,3	33,4	26,9
— C_9^+	2,2	17,7	9,3

O unitate de aromatizare dimensionată pentru a prelucra 520 000 t/an fracţiunea de ţiţei din Kuweit costă, la limita

bateriei, 65 milioane franci francezi, în prețuri 1980, și are următoarele cheltuieli materiale:

— catalizatori și chimicale inițiale, mil. franci	3,9
— consumuri de produse chimice anuale, mil. franci	1,9
— combustibili, Gcal/oră	22
— energie pentru compresoare, CP	2100
— energie electrică, kWh/h	405
— apă de răcire (Δt = 10°C), m³/h	700

Procedeul descris, cu regenerarea continuă a catalizatorului, este utilizat în 19 instalații.

b. Procedeul Detol

Acest procedeu permite obținerea unui benzen de înaltă puritate din toulen sau din celelalte hidrocarburi superioare.

Materia primă folosită, alcătuită dintr-o fracțiune bogată în hidrocarburi aromatice, este introdusă împreună cu hidrogenul într-un reactor de dezalchilare, după ce, în prealabil, au fost aduse în stare de vapori la o presiune și temperatură determinate. Reactorul este umplut cu un catalizator de dezalchilare în pat fix. Gazele rezultate din reactor sînt răcite pentru a se condensa benzenul, toluenul netransferat, precum și hidrocarburile aromatice superioare.

Fracțiunea de gaze rămase după condensarea hidrocarburilor aromatice este răcită în continuare pentru a se condensa toate produsele cu punct de fierbere mai mic decît cel al benzenului.

Fracțiunea lichidă, conținînd benzen, toluen și hidrocarburi aromatice superioare este pompată într-o coloană de purificare în care are loc separarea hidrogenului, a hidrogenului sulfurat și a hidrocarburilor ușoare care nu s-au separat în primul răcitor. Dacă se dorește obținerea unui benzen de mare puritate, fracțiunea lichidă rezultată din coloană este trecută printr-un filtru cu un strat de pămînt adsorbant și apoi printr-o coloană de fracționare pentru separarea benzenului. Fracțiunea lichidă care se evacuează pe la baza acestei coloane, conținînd toluen nedezalchilat, xileni și hidrocarburi aromatice superioare se recirculă, împreună cu materia primă proaspătă, prin reactorul de dezalchilare.

Randamentul în benzen rezultat prin acest procedeu de dezalchilare este de 99 moli % față de toluen sau față de celelalte hidrocarburi aromatice superioare.

În tabelul 2 se indică, în procente, compoziția materiei prime folosite (fracțiune aromatică), precum și compoziția produsului rezultat și a gazelor rezultate, conținînd hidrogen.

Tabelul 2

Compoziția, %	Fracțiunea aromatică	Gazele rezultate	Produsul rezultat
Hidrogen	—	19,9	—
Hidrocarburi C_1—C_4	—	60,8	—
Hidrocarburi C_5	—	6,9	—
Hidrocarburi C_6—C_9	3,2	12,4	0,2
Benzen	—	—	99,97
Toluen	47,33	—	0,1
Hidrocarburi aromatice C_8^+	49,5	—	—
Total	100	100	100

Pe tona de fracțiune aromatică supusă dezalchilării rezultă 758 kg de benzen de puritatea indicată în tabel și 441 kg gaze bogate în hidrogen și în hidrocarburi superioare, conform compoziției indicate în tabel.

Consumul de combustibil (practic fracțiunea C_1—C_4 rezultată prin separarea acestora din gazele rezultate din proces) este de 0,44 t pe tona de fracțiune de hidrocarburi aromatice supusă dezalchilării.

Consumurile de utilități/baril de fracțiune aromatică supusă dezalchilării sînt:

— energie electrică, kWh	5,8
— apă de răcire, m³	1,6
— aburi, kg	31

Investiția specifică pentru o astfel de instalație este de 1800 dolari/baril/zi.

Procedeul descris este aplicat în douăsprezece instalații cu capacități de prelucrare variind între 12 și 100 mil. galoane/an.

c. Procedeul Tatoray

Acest procedeu aparținînd grupului nord-american UOP constă dintr-o transalchilare a metilbenzenilor, respectiv a toluenului și a trimetilbenzenilor cu formare de benzen și xileni.

Noul catalizator UOP folosit dezalchilează, de asemenea, selectiv grupele etil, propil și butil care sînt prezente în materia primă folosită, respectiv în fracțiunea aromatică C_9—C_{10}.

Benzenul rezultat are un punct de solidificare de minimum 5,45°C, iar xilenii au un conținut maxim de 1 000 p.p.m. hidrocarburi saturate. În produs, conținutul în etilbenzen este foarte redus.

Procesul constă în dezalchilarea catalitică în prezența hidrogenului, a toluenului singur, a unei fracțiuni aromatice C_9^+ sau a unui amestec de toluen și C_9^+. Sistemul catalitic folosit permite un randament ridicat de conversie, prezintă o activitate stabilă și este regenerabil în întregime. Într-una din instalații catalizatorul a fost folosit 36 luni fără să necesite vreo regenerare.

În cazul folosirii toluenului ca materie primă, randamentul în benzen este de 97% față de cel teoretic.

În tabelul 3 se indică randamentele, în părți greutate, pentru trei fracțiuni diferite, folosite ca materii prime.

Tabelul 3

Materia primă	Fracțiunea 1	Fracțiunea 2	Fracțiunea 3
Toluen	70	48,9	0
Hidrocarburi aromatice C_9^+	30	51,1	100
Produse rezultate			
Benzen	29,6	20,9	1,3
Toluen	—	—	14,2
Etilbenzen	2,3	2,2	2,1
Ortoxilen	13,0	14,1	12,6
Metaxilen	31,8	34,6	28,8
Paraxilen	14,1	15,3	11,7

În cazul folosirii ca materie primă a unei fracțiuni C_9^+ toluenul rezultat, dacă nu are desfacere poate fi reintrodus în instalație, pentru creșterea randamentului în xileni.

Procedeul descris este aplicat industrial în patru instalații, alte opt instalații fiind în curs de construcție sau proiectare.

(Continuare în Nr. 11)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont viramant 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

RASOTHERM®

CĂI DE TRANSPORT TRANSPARENTE

Conductele tubulare de sticlă din silicat de bor, marca RASOTHERM® pot fi folosite pentru transportul diferitelor medii, chiar agresive. Transparența sticlei dă posibilitatea unui control optimal al proceselor tehnologice. Datorită proprietăților inodore și insipide ale sticlei, puritatea mediilor nu este alterată în nici un fel

Conductele tubulare de sticlă pot fi folosite în mod ideal pentru:

- conducte de aburi
- conducte de apă rece
- conducte frigorifice
- conducte de ape industriale
- conducte de apă fierbinte
- conducte de ape reziduale și nămoloase
- conducte de aer și gaze
- conducte de ulei
- conducte de vid
- conducte tehnologice pentru fluide
- conducte tehnologice pentru suspensii
- conducte tehnologice pentru amestecuri de substanțe solide și gaze

Dacă doriți să aflați amănunte despre proprietățile și avantajele conductelor noastre tubulare de sticlă, solicitați prospectele noastre

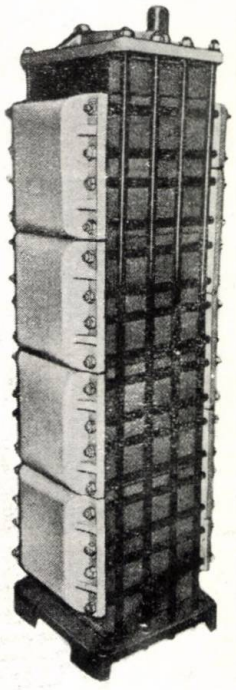
Glas Keramik

Glas Keramik

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik · DDR - 108 Berlin

Pentru industriile:
chimică, farmaceutică,
alimentară și alte
ramuri industriale

APARATURĂ CHIMICĂ ȘI MATERIALE PE BAZĂ DE GRAFIT



Mare rezistență
la diverse fluide
agresive și în plus
o mare
conductibilitate
termică.

Noi sîntem în măsură
să fabricăm aparate
„pe măsură".

TECHIMASHEXPORT

Str. Mosfilmovskaia 35 • 117330 Moscova, U.R.S.S.
Telefon: 143-86-60, 143-87-51
Telex: 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

RASOTHERM®

CĂI DE TRANSPORT TRANSPARENTE

Conductele tubulare de sticlă din silicat de bor, marca RASOTHERM® pot fi folosite pentru transportul diferitelor medii, chiar agresive. Transparența sticlei dă posibilitatea unui control optimal al proceselor tehnologice. Datorită proprietăților inodore și insipide ale sticlei, puritatea mediilor nu este alterată în nici un fel

Conductele tubulare de sticlă pot fi folosite în mod ideal pentru:

- conducte de aburi
- conducte de apă rece
- conducte frigorifice
- conducte de ape industriale
- conducte de apă fierbinte
- conducte de ape reziduale și nămoloase
- conducte de aer și gaze
- conducte de ulei
- conducte de vid
- conducte tehnologice pentru fluide
- conducte tehnologice pentru suspensii
- conducte tehnologice pentru amestecuri de substanțe solide și gaze

Dacă doriți să aflați amănunte despre proprietățile și avantajele conductelor noastre tubulare de sticlă, solicitați prospectele noastre -

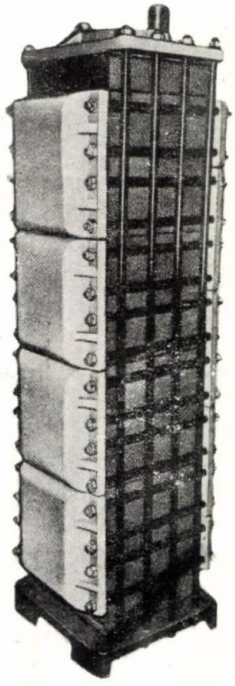
Glas Keramik

Glas Keramik

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik · DDR - 108 Berlin

Pentru industriile: chimică, farmaceutică, alimentară și alte ramuri industriale

APARATURĂ CHIMICĂ ȘI MATERIALE PE BAZĂ DE GRAFIT



Mare rezistență la diverse fluide agresive și în plus o mare conductibilitate termică.

Noi sîntem în măsură să fabricăm aparate „pe măsură".

TECHMASHEXPORT

Str. Mosfilmovskaia 35 ● 117330 Moscova, U.R.S.S.
Telefon: 143-86-60, 143-87-51
Telex: 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

PUBLICOM

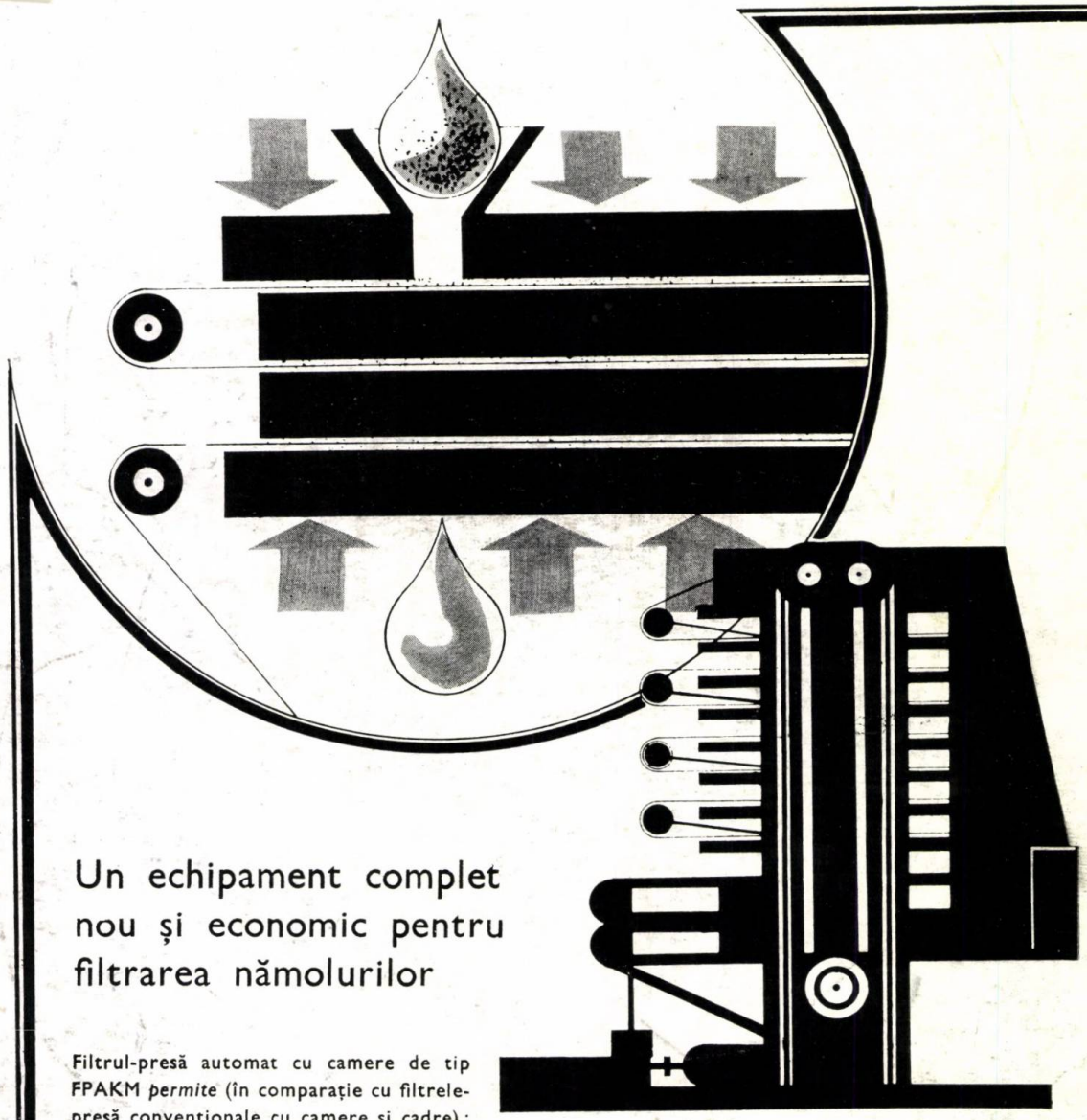
Aparate criogene de lichefiere și răcire a heliului pentru producerea de heliu lichid sau răcire la temperatura de 4,5 K

	KGU-500/4,5	KGU-250/4,5	KGU-150/4,5
Puterea frigorifică în regim de răcire, W:		250	150
— cu declanșator cu piston	500		
— cu dispozitiv de îngustare	300		
Debitul în regim de lichefiere cu prerăcire cu azot lichid, l/h:		90	40
— cu declanșator cu piston	140		
— cu dispozitiv de îngustare	110		
Puterea instalată, kW	220	200	105
Suprafața utilă ocupată, m^2	200	200	100—150
Masa, t	39	37	9,7

TECHMASHEXPORT

Str. Mosfilmovskaia 35 ◎ 117330 Moscova, U.R.S.S.
Telefon: 143-86-60; 143-87-51
Telex: 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

PUBLICOM



Un echipament complet nou și economic pentru filtrarea nămolurilor

Filtrul-presă automat cu camere de tip FPAKM *permite* (în comparație cu filtrele-presă convenționale cu camere și cadre):

- ridicarea productivității de 4 pînă la 15 ori pe unitatea de suprafață filtrantă
- obținerea celui mai scăzut raport de umiditate garantat de depozit.

PREZINTĂ AVANTAJE CUM SÎNT:

- o mare suprafață filtrantă pe o mică suprafață filtrantă utilă
- consum mic de energie electrică
- raport scăzut greutate/putere.

SE LIVREAZĂ într-o gamă largă de suprafețe filtrante de la 2,5 pînă la 50 m².

UN SINGUR OPERATOR ARE POSIBILITATEA SĂ CONTROLEZE SIMULTAN PÎNĂ LA 10 FILTRE-PRESĂ.

DOMENII DE UTILIZARE

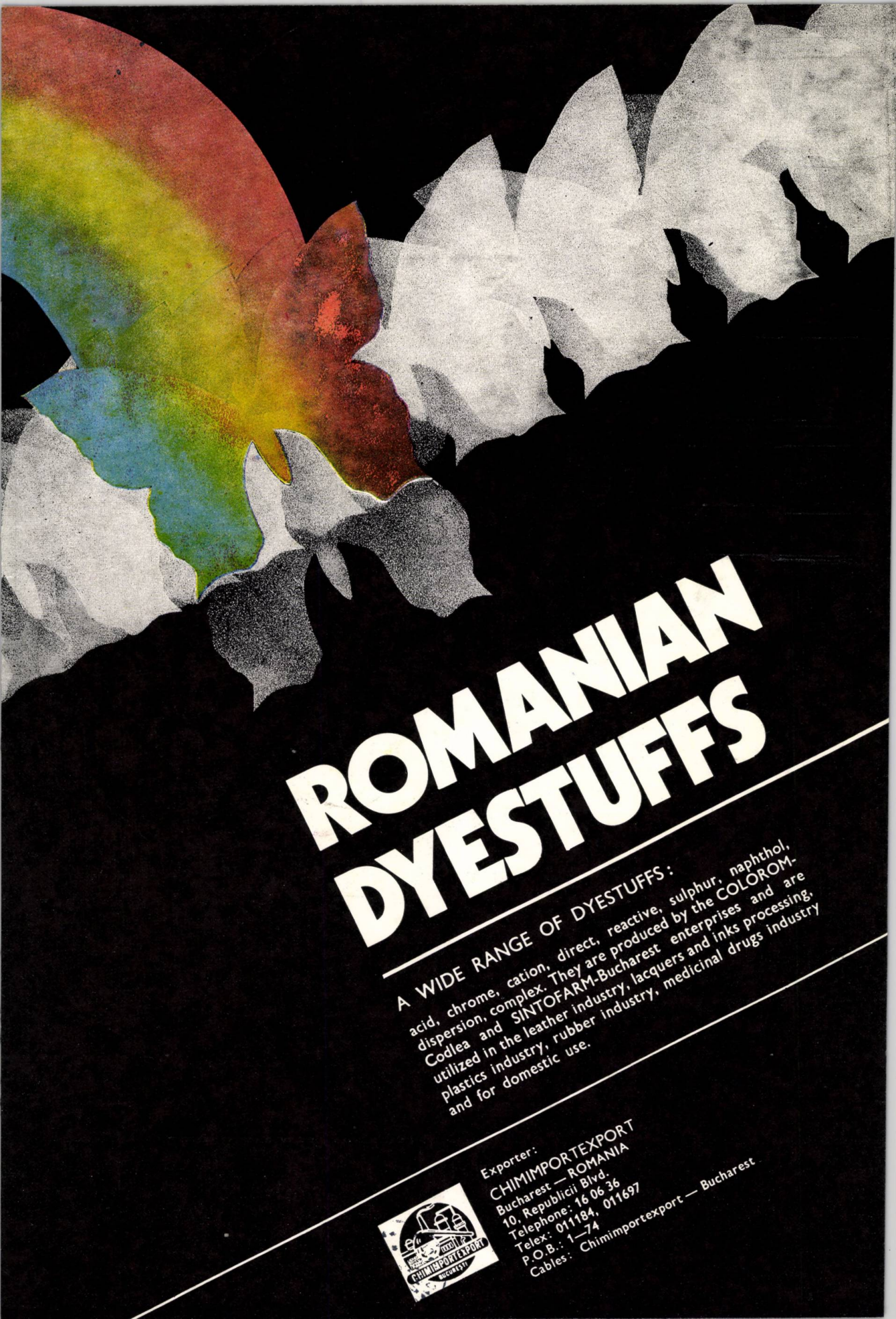
- industriile chimică, petrolieră, minieră, hidrometalurgică, ceramică, alimentară;
- filtrarea apelor reziduale industriale și menajere

TECHMASHEXPORT

Str. Mosfilmovskaia 35 ● 117330 Moscova, U.R.S.S. ● Telefon: 143-86-60, 143-87-51
● Telex: 411068 TEHEX SU, 411228 TECEX SU

PUBLICON

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI KÖNYVTÁR 1883



ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

1996

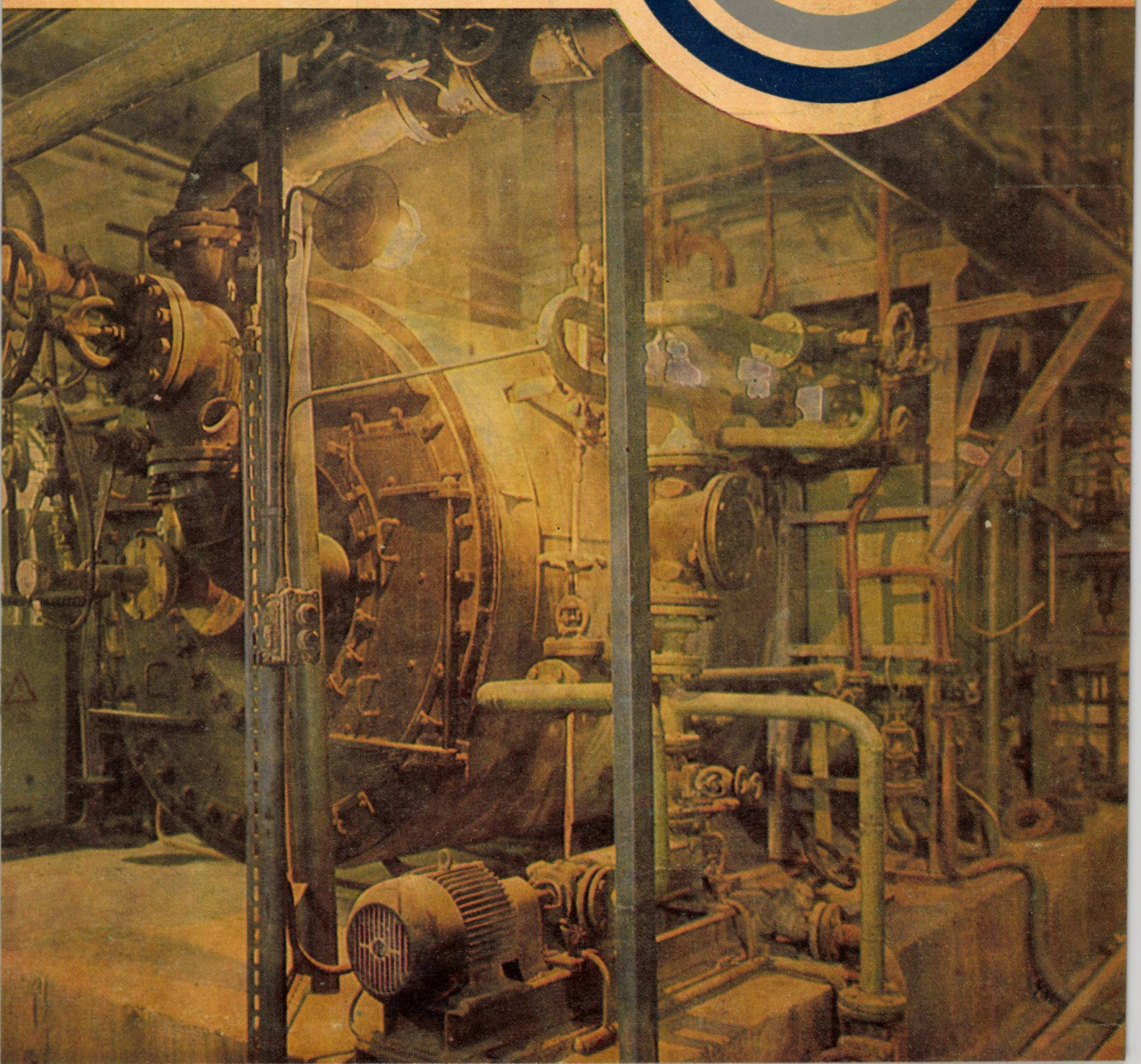
REFERATIVA

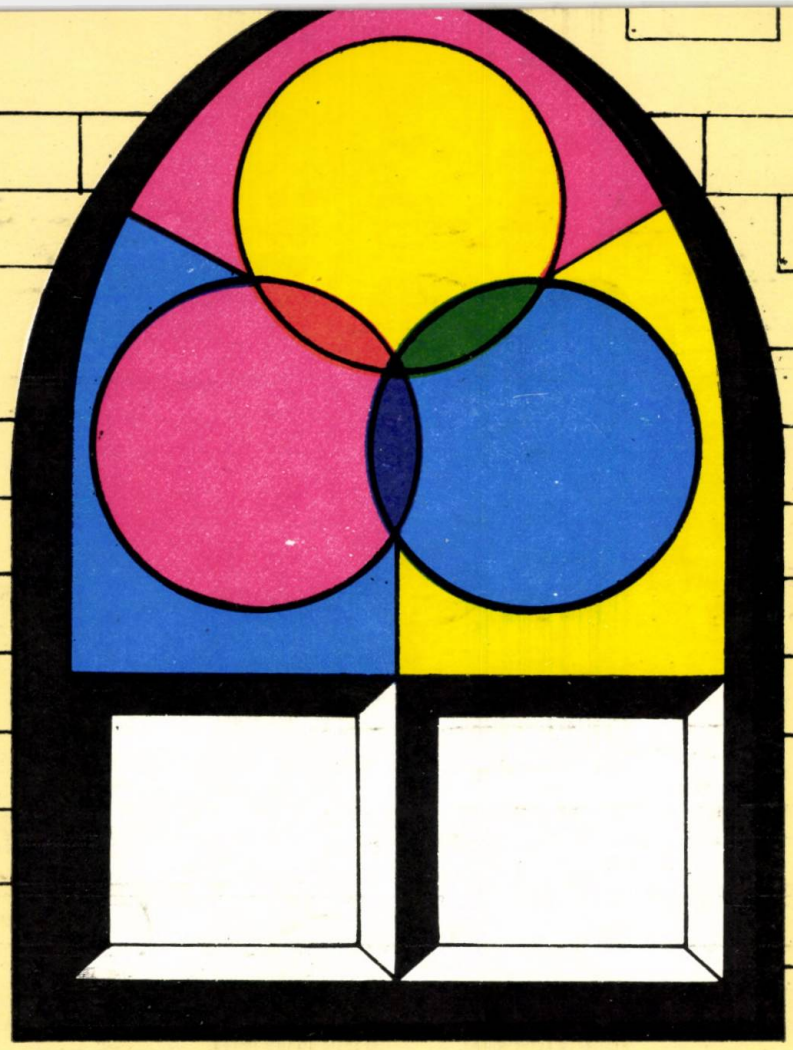
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1982
vol. 33 pag. 993—1088
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (11) 993—1088 (1982)

11





ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1982
vol. 33 pag. 993—1088
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (11) 993—1088

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU, VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Vizite de lucru ale tovarăşului Nicolae Ceauşescu în unităţi ale industriei chimice 996

C. CSUNDERLIK şi T. CHIRILĂ
Structura şi analiza conformaţională a 1,3-dioxanilor 5,5-disubstituiţi. II. Cercetări prin spectrometria de rezonanţă magnetică protonică asupra conformaţiei 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanilor 1001

N. NAUM, N. BÎLBĂ, P. ONU, G. MIHĂILĂ şi V. ABABI
Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliţi sintetici. VI. Influenţa cationului de schimb şi a condiţiilor de activare 1009

P. VASILESCU, M. STOICA, I. VOIN, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV şi P. NIŢĂ
Membrane microporoase din policarbonat Oltilon 1013

M. CHIRIAC, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, D. AXENTE şi Z. MOLDOVAN
Obţinerea şi purificarea CF_3I, CF_3Br, CF_3D pentru separări izotopice laser 1018

N. IONESCU, D. POPESCU, V. GOŞA şi D. OANCEA
Combustia explozivă a sistemului vinilacetilenă — oxigen — azot 1021

C. HAGIU şi C. CALISTRU
Modelarea procesului de amonizare a soluţiilor de acid fosforic. II 1025

M. BELCU, A. ISOPESCU şi E. PINCOVSCHI
Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene. I. Stabilirea modelului matematic 1030

S. ŢUŢUIANU
Recuperarea resurselor energetice refolosibile — RER- în industria petrochimică 1035

R. VLĂDUŢESCU
Tratarea apelor cu grad ridicat de mineralizare 1039

T. COVALIU
Studiul mineralogic al secţiunilor fine de calculi sub tratament cu răşini sintetice schimbătoare de ioni de tip Covalitin 1042

L. M. BĂLOIU, S. VIŞAN şi I. COSTOV
Dozarea unor hidrocarburi aromatice şi a acizilor sulfonici corespunzători din soluţii uzate de acid sulfuric 1047

A. PAVEL
Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. I 1052

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

L. ONICIU şi E. BABEŞ-DORNEA
Procese de separare prin membrane 1060

● **Noutăţi pe meridiane 1066** ● **Documentare 1075** ● **Recenzii 1017, 1051, 1059**

● **Brevete 1012, 1020, 1034, 1074**

COPERTA: Combinatul chimic Tîrnăveni. Aspect interior.

CONTENTS

Editorial 996

C. CSUNDERLIK, T. CHIRILĂ
Structure and Conformational Analysis of 1,3-dioxanes 5,5-disubstituted. II. Protonic Magnetic Resonance Spectrometric Analysis of the Conformation of 5-ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxanes 1001

N. NAUM, N. BÎLBĂ, P. ONU, G. MIHĂILĂ, V. ABABI
Toluene Alkylation with Methanol on Synthetic Zeolites. VI. Influence of the Exchange Cation and of the Activation Conditions 1009

P. VASILESCU, M. STOICA, I. VOIN, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV, P. NIȚĂ
Microporous Membranes Made of Oltilon Polycarbonate 1013

M. CHIRIAC, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, D. AXENTE, Z. MOLDOVAN
Obtention and Purification of CF_3I, CF_3Br, CF_3D for Laser Isotopic Separations 1018

N. IONESCU, D. POPESCU, V. GOȘA, D. OANCEA
Explosive Combustion of the Vinylacetylene-oxygen-nitrogen System 1021

C. HAGIU, C. CALISTRU
Modelling of Phosphoric Acid Solutions Ammonia Neutralization Processes. II 1025

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimizing of Adiabatic Reactors for Heterogeneous Catalytic Processes. I. Elaboration of the Mathematic Model 1030

S. ȚUȚUIANU
Recovery of Reusable Energetic Resources (RER) in the Petrochemical Industry 1035

R. VLĂDUȚESCU
Treatment of Waters with High Mineralization Degree 1039

T. COVALIU
Mineralogic Study of Fine Calculus Slices under Treatment with Covalitin Type Ion Exchanger Synthetic Resins 1042

L. M. BĂLOIU, S. VIȘAN, I. COSTOV
Dosing of Some Aromatic Hydrocarbons and of the Corresponding Sulphonic Acids in Used Sulpfuric Acid Solutions 1047

A. PAVEL
Failures of the Coking Ovens Operated for a Long Time. I 1052

SCIENCE PROGRESS REPORTS

L. ONICIU, E. BABEȘ-DORNEA
Membrane Separation Processes 1060

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Chemical Works Tîrnăveni. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статья 996

К. ЧУНДЕРЛИК, Т. КИРИЛЭ
Структура и конформационный анализ 5,5-двухзамещенных 1,3-диоксанов. II. Исследование с помощью спектрометрии протонного магнитного резонанса конформации 5-этил-5-гидроксиметил,1-3-диоксанов 1001

Н. НАУМ, Н. БЫЛБЭ, П. ОНУ, Г. МИХЭИЛЭ, В. АБАБИ
Алкилирование толуола метанолом на синтетических цеолитах. VI. Влияние обменного катиона и условий активации 1009

П. ВАСИЛЕСКУ, М. СТОЙКА, И. ВОЙН, В. ДЖОРДЖЕСКУ, В. МАДОЛЧУ, И. ВЫЛЬКОВ, П. НИЦЭ
Микропористые мембраны из поликарбоната Oltilon 1013

М. КИРИЯК, В. МЕРЧА, М. АБРУДАН, Д. АКСЕНТЕ, З. МОЛДОВАН
Получение и очистка CF_3I, CF_3Br, CF_3D, для изотопных лазерных разделений 1018

Н. ИОНЕСКУ, Д. ПОПЕСКУ, В. ГОША, Д. ОАНЧА
Взрывное горение системы винилацетилен-кислород-азот 1021

К. ХАДЖИУ, К. КАЛИСТРУ.
Моделирование процесса аммонизации растворов фосфорной кислоты. II 1025

М. БЕЛЬКУ, АЛ. ИСОПЕСКУ, Е. ПИНКОВСКИ
Оптимизация адиабатных реакторов для гетерогенных каталитических процессов. I. Разработка математической модели 1030

С. ЦУЦУЯНУ
Рекуперация вторичных энергетических ресурсов — ВЭР — в нефтехимической промышленности 1035

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ
Обработка сильно минерализованных вод 1039

Т. КОВАЛИУ.
Минералогическое исследование тонких разрезов почечных камней, обработанных синтетическими ионообменными смолами типа Covalitin 1042

Л. М. БЭЛОЮ, С. ВИШАН, И. КОСТОВ
Дозировка некоторых ароматических углеводородов и соответствующих сульфоновых кислот в сточных сернокислотных водах 1047

А. ПАВЕЛ
Аварии камер коксования длительной эксплуатации. I 1052

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Л. ОНИЧУ, Е. БАБЕШ-ДОРНЯ
Процессы разделения через мембраны 1060

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химический комбинат Тырнавень. Внутрении вид

INHALT

Leitartikel 996

C. CSUNDERLIK, T. CHIRILĂ
Struktur und Konformationsanalyse der 5,5-disubstituierten 1,3-Dioxane. II. Forschungen betreffend die magnetische Protonenresonanzspektrometrie der Konformation der 5-Äthyl-5-Hydroxymethyl-1,3-Dioxane 1001

N. NAUM, N. BÎLBA, P. ONU, G. MIHĂILĂ, V. ABABI
Alkylierung des Toluols mit Methanol auf künstlichen Zeolithen. VI. Einfluss des Austauschkations und der Aktivierungsbedingungen. 1009

P. VASILESCU, M. STOICA, I. VOIN, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV, P. NIȚĂ
Mikroporöse Membranen aus Oltilon Polykarbonat. 1013

M. CHIRICAC, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, D. AXENTE, Z. MOLDOVAN
Darstellung und Reinigung von CF_3I, CF_3Br, CF_3D für die Laser-Isotopentrennung 1018

N. IONESCU, D. POPESCU, V. GOȘA, D. OANCEA
Explosivverbrennung des Vinylacetylen-Sauerstoff-Stickstoffsystems. 1021

C. HAGIU, C. CALISTRU
Modellierung der Vorgänge der Ammoniakbehandlung von Phosphorsäurelösungen. II 1025

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimierung adiabatischer Reaktoren für heterogene kathalytische Prozesse. I. Bestimmung des mathematischen Modells. 1030

S. ȚUȚUIANU
Wiederverwendung der sekundären Energiequellen in der petrochemischen Industrie. 1035

R. VLĂDUȚESCU
Behandlung der Abwässern mit hohem Mineraliengehalt. 1039

T. COVALIU
Mineralogische Erforschung der feinen Querschnitte von Steinen unter Behandlung mit synthetischen Ionenaustauschharzen des Typs Covalitin 1042

L. M. BĂLOIU, S. VIȘAN, I. COSTOV
Bestimmung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und der entsprechenden Sulfonsäuren aus gebrauchten Schwefelsäurelösungen 1047

A. PAVEL
Schäden lange betriebener Verkokungskammern. I 1052

AKTUELLES AUS DER WISSENSCHAFT

L. ONICIU, E. BABEȘ-DORNEA
Membrantrennprozesse 1060

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Chemische Werke-Tîrnăveni. Innenansicht.

SOMMAIRE

Editorial 996

C. CSUNDERLIK, T. CHIRILĂ
Structure et analyse conformationelle des 1,3-dioxanes 5,5-disubstitués. II. Recherches concernant la spectrométrie de résonance magnétique protonique sur la conformation des 5-éthyl-5-hydroxyméthyl-1,3-dioxanes 1001

N. NAUM, N. BÎLBA, P. ONU, G. MIHĂILĂ, V. ABABI
Alkylation du toluène à méthanol sur zéolithes synthétiques. VI. Influence du cation d'échange et des conditions d'activation 1009

P. VASILESCU, M. STOICA, I. VOIN, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV, P. NIȚĂ
Membranes microporeuses en polycarbonate Oltilon 1013

M. CHIRIAC, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, D. AXENTE, Z. MOLDOVAN
Obtention et purification de CF_3I, CF_3Br, CF_3D pour séparations isotopiques laser 1018

N. IONESCU, D. POPESCU, V. GOȘA, D. OANCEA
Combustion explosive du système vinylacétylène oxygène-azote 1021

C. HAGIU, C. CALISTRU
Modelage du processus d'ammonisation des solutions d'acide phosphorique. II 1025

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimisation des réacteurs adiabatiques pour processus catalytiques hétérogènes. I. Détermination du modèle mathématique 1030

S. ȚUȚUIANU
Récuperation des ressources énergétiques secondaires-RES- dans l'industrie pétrochimique 1035

R. VLĂDUȚESCU
Traitement des eaux avec un degré élevé de minéralisation 1039

T. COVALIU
Etude minéralogique des sections fines de calculs sous traitement à résines synthètiques échangeuses d'ions de type Covalitin 1042

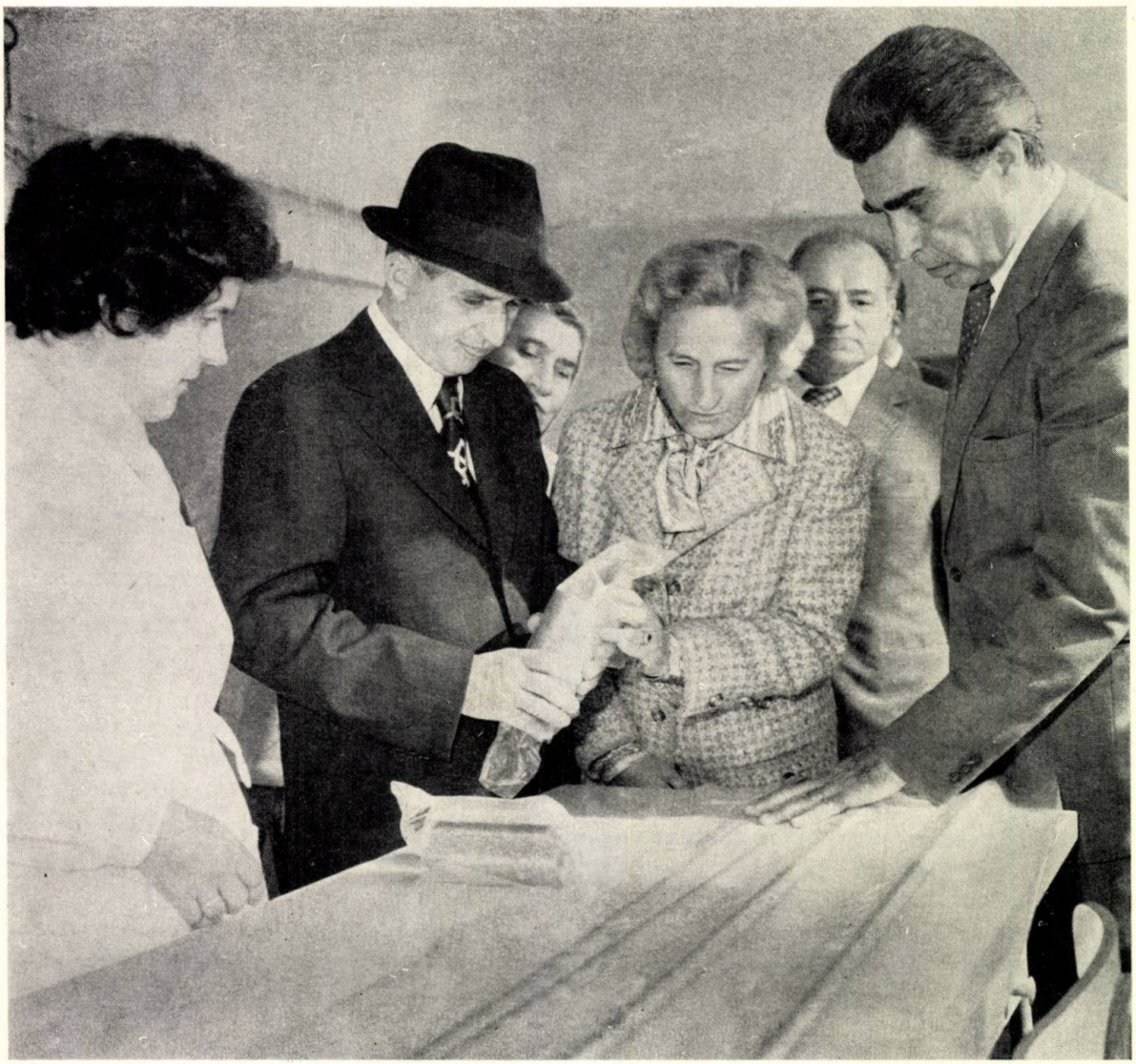
L. M. BĂLOIU, S. VIȘAN, I. COSTOV
Dosage de quelques hydrocarbures aromatiques et des acides sulfoniques correspondants des solutions usées d'acide sulfurique 1047

A. PAVEL
Avaries des chambres à coke longtemps exploitées. I 1052

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. ONICIU, E. BABEȘ-DORNEA
Processus de séparation par membranes 1060

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
LA COUVERTURE: Le combinat chimique-Tîrnăveni. Aspect intérieur



Vizite de lucru ale tovarășului Nicolae Ceaușescu în unități ale industriei chimice

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a efectuat la 22 septembrie a.c. o vizită de lucru în județul Vaslui.

Împreună cu conducătorul partidului și statului la această vizită au participat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Emil Bobu, Gheorghe Oprea.

Printre unitățile vizitate s-a aflat COMBINATUL DE FIRE SINTETICE. Construirea lui este nemijlocit legată — asemenea multor obiective economice ale patriei — de numele secretarului general al partidului. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a hotărît ridicarea combinatului acum șapte ani, cu ocazia vizitei precedente la Vaslui. De atunci, întreprinderea s-a dezvoltat continuu, cîștigîndu-și un bun renume, datorită produselor sale.

La sosire tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au fost salutați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice.

Întîlnirea secretarului general al partidului cu colectivul combinatului a prilejuit o analiză concretă atît a realizărilor obținute, cît și a căilor și modalităților menite să contribuie la ridicarea întregii activități la un nivel calitativ superior, corespunzător înaltelor cerințe și exigențe ale actualului cincinal. În cadrul discuției de lucru desfășurate în mai multe secții de bază ale întreprinderii, directorul unității, Mircea Ciobanu, a subliniat că, în prezent, sînt produse aici anual 12 000 tone de fire poliesterice, dintre care o mare parte se exportă. Apreciate pentru calitățile lor, firele realizate în combinat sînt utilizate în industria textilă, precum și la fabricarea anvelopelor, filtrelor, benzilor transportoare, curelelor de transmisii etc. Recent, s-a trecut la producerea firelor poliesterice color. Multe dintre produsele combinatului sînt înmănuncheate într-o sugestivă expoziție, pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au vizionat-o cu interes.

*

În ziua de 18 octombrie a.c., tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu, însoţiţi de tovarăşii Constantin Dăscălescu şi Gheorghe Pană, au vizitat ÎNTREPRINDEREA DE CERCETARE ŞI PRODUCŢIE DE MATERIALE SEMICONDUCTOARE A INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE. În întîmpinare au venit Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, numeroşi specialişti.

Directorul întreprinderii, Diamanta Laudoniu, a prezentat rezultatele obţinute pînă în prezent de colectivul unităţii în realizarea unor materiale ultrapure şi semiconductoare, de mare importanţă şi valoare pentru industria electronică şi microelectronică şi alte domenii ale tehnicii avansate.

În timpul vizitării principalelor secţii ale acestei întreprinderi, tovarăşului Nicolae Ceauşescu, tovarăşei Elena Ceauşescu le-au fost prezentate faze ale proceselor tehnologice, precum şi produse noi.

Dînd o înaltă apreciere succeselor obţinute de acest valoros şi talentat colectiv, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, ţinînd seama de locul şi importanţa acestor produse în ramurile de vîrf ale industriei, a subliniat necesitatea dezvoltării aici a unui centru puternic de cercetare şi producţie industrială a materialelor ultrapure şi semiconductoare pentru acoperirea integrală a nevoilor economiei cu asemenea produse şi crearea unui excedent pentru export. Pentru înfăptuirea acestui important obiectiv, industria construcţiilor de maşini a primit sarcina să conceapă şi să realizeze utilajele complexe, de înaltă tehnicitate necesare.

Conducerile ministerului, a Institutului central de chimie şi a întreprinderii au adresat tovarăşului Nicolae Ceauşescu, tovarăşei Elena Ceauşescu cele mai calde mulţumiri pentru grija neobosită pe care o manifestă dezvoltării acestui domeniu de mare importanţă al industriei chimice şi i-au asigurat că oamenii de ştiinţă şi cercetătorii chimişti îşi vor consacra tot talentul şi întreaga pasiune pentru realizarea în ţară, cu forţe proprii, a unor asemenea produse deosebit de necesare dezvoltării rapide a ramurilor de vîrf ale tehnicii româneşti.

Pe parcursul noului dialog de lucru, cei prezenţi au făcut secretarului general al partidului o caldă manifestare de dragoste şi respect, dînd astfel expresie recunoştinţei lor pentru tot ceea ce conducătorul partidului şi statului nostru a făcut şi face pentru ridicarea patriei noastre pe noi culmi de civilizaţie şi progres.

*

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, a făcut, sîmbătă 23 octombrie, o vizită de lucru în mari unităţi industriale şi agricole din judeţul Constanţa.

Împreună cu tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la vizită au participat tovarăşa Elena Ceauşescu, tovarăşii Constantin Dăscălescu, Emil Bobu, Ion Dincă, Gheorghe Stoica.

Dialogul de lucru al secretarului general al partidului cu oamenii muncii constănţeni a început la COMBINATUL PETROCHIMIC MIDIA-NĂVODARI — unitate care a făcut din Dobrogea unul din puternicele centre ale chimiei româneşti.

La aterizarea elicopterului prezidenţial, pe platforma unităţii, un mare număr de muncitori şi locuitori din Năvodari, oraş născut concomitent cu combinatul, a primit cu sentimente de profundă dragoste şi aleasă stimă pe tovarăşul Nicolae Ceauşescu, pe tovarăşa Elena Ceauşescu.

O gardă alcătuită din membri ai gărzilor patriotice şi ai formaţiunilor de pregătire a tineretului pentru apărarea patriei a prezentat onorul. S-au oferit frumoase buchete de flori.

În întîmpinarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu au venit Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Dumitru Popa, ministrul construcţiilor industriale, reprezentanţi ai conducerii altor ministere, ai centralei industriale de profil, ai combinatului şi ai organelor locale de partid şi de stat.

Noul dialog al tovarăşului Nicolae Ceauşescu cu factori de răspundere, cu petrochimişti şi constructori a avut ca principal obiectiv analiza stadiului realizării instalaţiilor de valorificare superioară a ţiţeiului din cadrul rafinăriei şi a sectorului petrochimic, stabilirea celor mai eficiente căi şi soluţii în vederea grăbirii termenului de punere în funcţiune a noilor capacităţi.

Directorul general al combinatului, Constantin Roncea, a raportat că, printr-o intensă mobilizare a întregului colectiv — aşa cum a cerut secretarul general al partidului cu prilejul precedentei vizite de lucru — s-a reuşit ca, lună de lună, planul de investiţii să fie îndeplinit. Pe nouă luni din acest an există şi o depăşire a prevederilor cu 5 la sută. Realizarea ritmică a programului de investiţii a permis punerea în funcţiune a trei mari şi importante unităţi ale combinatului — instalaţiile de hidrofinare a benzinei, de reformare catalitică şi de fracţionare gaze — care au atins deja capacităţile prevăzute în proiecte. S-a arătat că în prezent se află în diverse stadii de probe instalaţiile de extracţii aromate, de separare aromate şi de xileni, instalaţii menite să asigure adîncirea gradului de prelucrare a ţiţeiului, care vor intra în circuitul productiv pînă la finele anului. Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a fost informat, de asemenea, despre mersul lucrărilor la alte capacităţi, despre măsurile întreprinse în scopul mai bunei organizări a muncii în vederea sporirii ritmului la construcţii-montaj, a dării în producţie, în cel mai scurt timp, a noilor unităţi.

Gazdele au subliniat că proiectele şi tehnologiile noilor instalaţii au fost elaborate de specialişti din unităţile de profil aparţinînd Institutului central de chimie, iar utilajele — pompele, compresoarele, echipamentele de automatizare — sînt realizate de întreprinderi româneşti de specialitate.

Prin racordarea la circuitul productiv a noilor instalaţii, în mod practic, combinatul de la Midia devine o unitate de prim rang în domeniul valorificării superioare a ţiţeiului şi a produselor petroliere, important centru de obţinere a unor valoroase

materii prime pentru petrochimie, mase plastice, fire şi fibre sintetice.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu, ceilalţi tovarăşi din conducerea de partid şi de stat au fost invitaţi să viziteze unele din noile capacităţi. La instalaţia pentru producerea şi separarea aromatelor — produse destinate chimizării — pe o machetă, secretarului general al partidului i-au fost prezentate capacităţile aflate în producţie, cele în probe mecanice sau tehnologice, precum şi cele aflate în construcţie şi montaj.

În sectorul în care îşi desfăşoară activitatea brigadierii de pe Şantierul naţional al tineretului de pe această mare platformă, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu au fost întîmpinaţi cu entuziasmul caracteristic tinerei generaţii a României socialiste, puternic angajată în înfăptuirea marilor construcţii ale noii societăţi.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a stabilit, împreună cu conducerea ministerelor industriei chimice, construcţiilor industriale, a combinatului, precum şi cu membri ai conducerii unor ministere ale căror unităţi concură la realizarea noilor investiţii, cele mai optime soluţii şi măsuri care să permită respectarea graficelor de dare a acestora în producţie şi reducerea termenelor de construcţii-montaj şi probe tehnologice. Astfel, pentru grăbirea lucrărilor la instalaţia de cracare catalitică — obiectiv deosebit de important din cadrul combinatului — secretarul general al partidului a trasat sarcină conducerii Ministerului Metalurgiei să asigure pînă la 15 noiembrie livrarea tuturor materialelor restante, iar conducerii Ministerului Industriei Construcţiilor de Maşini să expedieze pînă la finele lunii viitoare toate utilajele necesare. Au fost apreciate măsurile întreprinse de Ministerul Industriei de Maşini-Unelte, Electrotehnică şi Electronică în scopul asigurării la termen a echipamentelor şi produselor din acest sector, necesare instalaţiei de cracare catalitică.

O atenţie deosebită este acordată, de asemenea, realizării la termen a noilor instalaţii din sectorul petrochimic, îndeosebi a celei de piroliză, care, în martie anul viitor, trebuie — aşa cum a cerut secretarul general al partidului — să dea producţie.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a indicat constructorilor şi beneficiarului să-şi mobilizeze toate forţele în scopul scurtării perioadei de dare în funcţiune a noilor instalaţii petrochimice. De asemenea, în vederea intrării lor la timp în producţie, secretarul general al partidului a cerut conducerii ministerelor ce contribuie cu piesele şi utilajele necesare să ia toate măsurile pentru procurarea, prin compensaţie, din import, a produselor ce nu se realizează încă în ţară.

În timpul vizitei s-a indicat conducerii combinatului să se preocupe de pregătirea din timp a cadrelor necesare deservirii noilor instalaţii şi, în primul rînd, a celei de piroliză.

Petrochimiştii de la Midia au făcut secretarului general al partidului, tovarăşei Elena Ceauşescu, pe parcursul întregii vizite, o caldă şi entuziastă primire, dînd expresie sentimentelor de adîncă recunoştinţă şi preţuire pe care le nutresc faţă de conducerea partidului şi statului nostru, personal faţă de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, pentru condiţiile tot mai bune de muncă şi viaţă ce le sînt asigurate.

Conducerea ministerului de resort şi cea a combinatului, mulţumind secretarului general al partidului pentru sprijinul concret acordat în cursul vizitei, au asigurat pe tovarăşul Nicolae Ceauşescu că vor acţiona cu hotărîre pentru îndeplinirea exemplară şi în cel mai scurt timp a sarcinilor trasate, pentru darea în producţie la termen a noilor capacităţi.

★

Coloana oficială a străbătut apoi Năvodariul — modern oraş al chimiştilor şi petrochimiştilor.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu au fost invitaţi să viziteze, în continuare, COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE din localitate — astăzi cel mai mare producător de îngrăşăminte de tip superfosfat din ţară şi unul din marii producători de acid sulfuric.

În urmă cu un sfert de secol, cînd Dobrogea încheia — prima — marea acţiune de cooperativizare a agriculturii, pe coasta dobrogeană, pe un loc retras, la Năvodari, se înălţase combinatul de îngrăşăminte chimice, care dădea atunci primele şarje de îngrăşăminte fosfatice. În cei 25 de ani de existenţă, combinatul şi-a confirmat an de an aportul în opera de fertilizare, de întinerire a pămîntului şi de înflorire a agriculturii socialiste. Destinul acestei unităţi se înscrie semnificativ în peisajul industrializării socialiste, mărturie a importantelor investiţii ce s-au făcut şi se fac în România pentru dezvoltarea unei agriculturi moderne, ştiinţifice, potrivit programului partidului.

La sosire, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, tovarăşa Elena Ceauşescu, ceilalţi tovarăşi din conducerea partidului şi statului au fost întîmpinaţi de Ioan Nica, director general al Centralei industriale de îngrăşăminte chimice, de membri ai conducerii unităţii vizitate.

În centrul dialogului purtat de conducătorul partidului şi statului cu ministrul de resort, cu specialiştii combinatului, s-au situat probleme legate de valorificarea materiilor prime, în condiţii de eficienţă sporită, de modul în care se acţionează pentru îndeplinirea sarcinilor de plan pe acest an, ca şi pe întregul cincinal, dezvoltarea în perspectivă a unităţii.

Secretarul general al partidului a fost informat de directorul combinatului, Nicolae Popescu, că indicatorii de plan pe 10 luni din acest an au fost îndepliniţi şi chiar depăşiţi. A fost subliniat faptul că planul la producţia netă a fost realizat în proporţie de 103 la sută, la producţia-marfă de 101,3 la sută, iar la export în proporţie de 102,7 la sută. Anual, combinatul de la Năvodari furnizează pentru pămînturile Dobrogei şi ale ţării peste 200 mii tone substanţă activă asimilabilă. În perioada care a trecut de la intrarea în producţie, combinatul de aici a livrat circa 4,5 milioane tone îngrăşăminte cu fosfor.

Gazdele au înfăţişat, de asemenea, preocupările colectivului de chimişti din Năvodari pentru diversificarea continuă a producţiei, pentru recuperarea şi valorificarea superioară a materiilor prime în procesul de fabricaţie. A fost subliniat, totodată, faptul că, datorită eforturilor depuse de colectivul

acestei unități, în prezent, combinatul își asigură întreg necesarul de piese de schimb pe baza eforturilor proprii.

Abordînd coordonatele dezvoltării viitoare a unității — pînă la sfîrșitul actualului cincinal combinatul urmează să se îmbogățească cu încă zece noi capacități de producție, instalații pentru producerea amoniacului, îngrășămintelor cu azot, tripolifosfatului necesar pentru detergenți, a produselor de mic tonaj — tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat să se treacă imediat la construcția acestor noi capacități, menite să asigure un profil complex unității, ca și valorificarea potențialului uman din zonă.

Dînd o înaltă apreciere rezultatelor obținute de chimiștii de aici, tovarășul Nicolae Ceaușescu i-a felicitat și le-a recomandat să depună eforturi în continuare pentru realizarea în bune condiții a sarcinilor de plan pe anul în curs și pe întregul cincinal, pentru diversificarea continuă a producției.

„Vă felicit pentru rezultatele obținute și vă urez succese tot mai mari, multă sănătate și fericire" — a spus secretarul general al partidului la încheierea vizitei.

Mulțumind tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru vizita efectuată, gazdele s-au angajat să nu precupețească nici un efort pentru transpunerea întocmai în practică a prețioaselor indicații primite cu acest prilej, pentru creșterea în continuare a aportului lor la fertilizarea ogoarelor din acest județ și din întreaga țară.

★

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a efectuat, la 28 octombrie, o vizită de lucru în Capitală, pe PLATFORMA INDUSTRIALĂ BRĂNEȘTI.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Ion Dincă și Gheorghe Pană. Au participat, de asemenea, Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, și Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

Primul obiectiv al vizitei a fost INSTITUTUL DE CERCETARE, INGINERIE TEHNOLOGICĂ, PROIECTARE ȘI PRODUCȚIE PENTRU CHIMIA ANORGANICĂ ȘI METALE NEFEROASE.

Gazdele au prezentat tovarășului Nicolae Ceaușescu, tovarășei Elena Ceaușescu aspecte din activitatea la zi și de perspectivă a institutului, chemat să joace un rol determinant în definitivarea tehnologiilor de prelucrare a minereurilor neferoase, să contribuie la valorificarea deplină, eficientă a concentratelor obținute din zăcămintele existente în țară. Directorul institutului a scos în evidență orientarea activității colectivului în direcția cercetărilor aplicative, a stabilirii de fluxuri tehnologice optime în vederea obținerii de metale și aliaje neferoase de puritate cît mai ridicată. Au fost relevate o seamă de succese dobîndite pe această linie, precum și stadiul diferitelor programe de cercetare care vizează realizarea de produse pe bază de zirconiu, titan, magneziu, cadmiu. În același timp, s-a evidențiat că specialiștii acordă o atenție deosebită punerii la punct a procedeelor de recuperare a unor metale rare, cum sînt molibdenul, wolframul, a catalizatorilor din industria petrochimică.

Secretarul general al partidului a fost invitat să cunoască o serie de produse realizate pe baza tehnologiilor proprii și reunite într-o expoziție organizată în secția de microproducție a institutului: semifabricate de alamă, catalizatori, electrozi, anozi solubili de cadmiu, pulberi pentru piese sinterizate, bare trase. S-a subliniat faptul că producția realizată are o contribuție însemnată la reducerea importurilor.

În cursul vizitei, secretarul general al partidului a cerut explicații în legătură cu modul de organizare a activității institutului, s-a interesat îndeaproape de funcționarea stațiilor-pilot, de rapiditatea cu care soluțiile tehnologice definitivate de institut trec în faza producției industriale.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a sintetizat, în prezența reprezentanților conducerii institutului, concluziile vizitei, formulînd totodată o serie de observații, de indicații și recomandări.

Impresiile de ansamblu sînt bune, a spus secretarul general al partidului, referindu-se la rezultatele obținute pînă în prezent de colectivul institutului. Dar, a subliniat tovarășul Nicolae Ceaușescu, ritmul de rezolvare a temelor din programul de cercetare este încă prea lent în raport cu cerințele economiei naționale, cu imperativele revoluției tehnico-științifice. Atrăgînd atenția că se află în studiu într-adevăr multe probleme în același timp, dar finalizarea lor întîrzie, secretarul general al partidului a insistat asupra necesității de a se grăbi definitivarea procedeelor tehnologice existente în plan, găsirea de soluții cu randament maxim, de cea mai înaltă eficiență, care să conducă la reducerea substanțială a consumurilor de materii prime, de energie și combustibili. Colectivul institutului a fost chemat să acționeze pentru scurtarea la minimum posibil a perioadei de elaborare a tehnologiilor, acordînd în același timp atenția corespunzătoare aplicării lor fără întîrziere în producție. Ținînd seama de necesitatea scurtării ciclului cercetare-producție, s-a cerut să se ia măsurile necesare pentru organizarea pe baze industriale atît a activității în stația-pilot, cît și a micii producții în cadrul institutului în condiții similare celor din uzină, creîndu-se astfel premise pentru concluzii viabile în faza utilizării tehnologiilor respective în întreprinderi.

În ceea ce privește producția prevăzută pentru diferite metale și aliaje, tovarășul Nicolae Ceaușescu a combătut ideea planificării unor niveluri care să vizeze doar acoperirea consumurilor interne. S-a cerut, în acest sens, proiectarea de capacități de producție capabile să satisfacă pe de-a-ntregul nevoile economiei naționale, dar să se asigure și disponibilități cît mai mari pentru export.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat că, pornind de la sarcinile importante ce revin institutului, se impune o colaborare strînsă la nivelul ministerului de resort cu alte ministere și instituții centrale ce trebuie să susțină efortul de rezolvare a acestora. În același timp, s-a cerut constituirea unor colective de specialiști din diferite domenii care, lucrînd îm-

preună, să grăbească finalizarea tehnologiilor, a aparaturii, a utilajelor necesare experimentării şi definitivării lor. Muncind aici — a spus secretarul general al partidului — urmărind îndeaproape procesele de laborator şi de producţie, vor putea găsi soluţiile corespunzătoare, vor putea contribui la scurtarea perioadei aplicării tehnologiilor elaborate în întreprinderi industriale.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a indicat să se întocmească un program cuprinzător privind sarcinile multiple ce trebuie rezolvate de institut în perioada imediat următoare şi în perspectivă, insistînd în mod deosebit asupra cerinţei ca termenele de soluţionare a temelor de cercetare să fie cît mai strînse posibil.

Directorul institutului a adresat cele mai vii mulţumiri tovarăşului Nicolae Ceauşescu, tovarăşei Elena Ceauşescu pentru această vizită, pentru cuvintele de apreciere la adresa activităţii colectivului, pentru indicaţiile şi orientările stabilite. El a exprimat totodată angajamentul specialiştilor şi muncitorilor, al tuturor oamenilor muncii din institut, de a îndeplini întocmai sarcinile trasate.

În continuare a fost vizitată cunoscuta ÎNTREPRINDERE „NEFERAL". Unitatea, care constituie, prin specificul său, un unicat în industria noastră, a împlinit în acest an o jumătate de secol de existenţă. Prezentînd evoluţia ei, bogata experienţă acumulată, directorul întreprinderii a subliniat că, reamplasată în această zonă a Capitalei în 1965, „Neferal" a cunoscut un intens proces de dezvoltare şi modernizare, producţia sa crescînd şi diversificîndu-se simţitor, pe măsura solicitărilor tot mai mari şi mai variate ale economiei naţionale. A fost evidenţiat faptul că în perioada care a trecut din acest an colectivul unităţii şi-a îndeplinit sarcinile de plan. Gazdele au informat despre principalele preocupări ale oamenilor muncii de aici, între care un loc central îl ocupă valorificarea cu maximum de eficienţă a resurselor de minereuri, precum şi a materialelor refolosibile. Stă mărturie în acest sens ponderea mare pe care o deţin — peste 70 la sută din totalul materiilor prime prelucrate — piesele din cupru, aluminiu, zinc, plumb, cositor, precum şi din metale dure, recuperate în întreprinderile din întreaga ţară, ceea ce conduce la diminuarea corespunzătoare a importurilor de minereuri neferoase.

Secretarul general al partidului a fost informat că, datorită dezvoltării capacităţilor de producţie şi utilizării unor tehnologii moderne, la „Neferal" se realizează în prezent toate aliajele pentru turnătoriile din industria construcţiilor de maşini, transporturi, aliajele de antifricţiune, de lipit, cele destinate tipografiilor, producţiei de acumulatori.

Vizitarea secţiei de cupru şi aliaje din cupru a evidenţiat dotarea cu utilaje moderne, concepute şi executate de specialiştii din ţara noastră. S-au remarcat în acelaşi timp o serie de produse noi, asimilate în producţia curentă pe baza cercetărilor proprii, care au avut în vedere atît valorificarea complexă a minereurilor şi îmbunătăţirea calităţii metalelor şi aliajelor obţinute, cît şi reducerea substanţială a consumurilor tehnologice de energie şi combustibili. Analiza programului de fabricaţie a pus în lumină atenţia acordată acestor criterii de eficienţă la fiecare sortiment în parte. Semnificative sînt rezultatele înregistrate prin asimilarea de noi aliaje şi produse finite destinate electronicii şi electrotehnicii, datorită cărora se realizează însemnate economii valutare. Gazdele au raportat că la majoritatea sortimentelor aflate în fabricaţie, precum şi la noile produse experimentale, sarcina fundamentală — cea de a acoperi cerinţele economiei naţionale — este dublată de preocuparea de a lărgi şi diversifica oferta pentru piaţa externă. Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a cerut să se ia măsuri pentru sporirea exportului de produse din metale neferoase în condiţii de eficienţă, precum şi pentru diminuarea în continuare a importurilor.

Preocuparea pentru adoptarea unor metode tehnologice de mare productivitate şi eficienţă a fost evidentă şi în celelalte secţii vizitate — cea de aliaje din plumb şi zinc şi cea de carburi metalice şi plăcuţe dure.

Tovarăşului Nicolae Ceauşescu, tovarăşei Elena Ceauşescu, celorlalţi tovarăşi din conducerea partidului şi statului le-au fost prezentate cele mai noi procedee de lucru, modul de organizare a fluxurilor de fabricaţie. Dintre acestea a reţinut atenţia o tehnologie de deosebită valoare economică — cea de recuperare a aliajelor dure — experimentată într-o instalaţie-pilot realizată în întreprindere, cu forţe proprii. Noua metodă asigură, pe lîngă recuperarea metalelor componente, şi obţinerea unor pulberi metalice ce se introduc din nou în circuitul economic. O importantă sursă de materii prime o constituie şi plăcuţele din carburi metalice sinterizate, recuperate în vederea refolosirii amestecurilor de pulberi metalice.

Apreciind rezultatele obţinute, secretarul general al partidului a indicat să se asigure, cu capacităţile existente, întregul necesar de pulberi metalice pentru întreprinderile prelucrătoare. S-a cerut totodată să se extindă colaborarea întreprinderii cu Institutul de cercetări pentru chimie anorganică şi metale neferoase, ale cărui cercetări pot fi experimentate în instalaţiile de la „Neferal".

La sfîrşitul vizitei, tovarăşul Nicolae Ceauşescu a felicitat colectivul întreprinderii pentru succesele înregistrate şi i-a urat să persevereze în acţiunea de valorificare complexă şi eficientă a resurselor de metale neferoase.

Gazdele au mulţumit secretarului general al partidului pentru vizita efectuată în unitatea lor, pentru orientările şi indicaţiile date, pe care s-au angajat să le înfăptuiască în mod exemplar.

CAROL CSUNDERLIK
TRAIAN CHIRILĂ

Structura și analiza conformațională a 1,3-dioxanilor 5,5-disubstituiți.

II. Cercetări prin spectrometria de rezonanță magnetică protonică asupra conformației 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanilor

C.Z. 547.841 : 541.6

Parametrii analizei prin spectrometrie de rezonanță magnetică protonică a șapte 5-etil-5-hidroximetil-1,3 dioxani substituiți diferit la atomul C(2) indică păstrarea geometriei conformației « scaun ». Alura spectrelor de RMP în regiunea protonilor eterici $C(4)H_2$ și $C(6)H_2$ pledează pentru o oarecare « rigidizare » a conformației cînd la atomul C(2) nu există disubstituție alchilică. Mobilitatea conformațională a ciclului crește cînd atomul C(2) este disubstituit. Aceste fenomene, prezise înainte prin calcule termodinamice, se evidențiază în spectre. Studiul suplimentar cu reactivi de deplasare chimică lantanizi a ajutat la elucidarea unor regiuni din spectre. În spectrele celor șapte compuși, s-au efectuat toate atribuirile posibile.

The parameters of analysis by proton magnetic resonance spectrometry of seven disubstituted 5-ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxanes show the maintaining of the "chair" conformation geometry. The aspect of PMR spectra in the ether protons $C(4)H_2$ and $C(6)H_2$ region accounts for a certain stiffening of the conformation when alkyl disubstitution does not occur at C(2). The conformational mobility of the cycle is enhanced when the C(2) atom is disubstituted. These phenomena, predicted elsewhere by thermodynamic calculations, are rendered evident in spectra. The investigations with lantanide shift reagents helped to elucidate some spectra moieties. All the possible assignements were performed in the spectra of the seven compounds.

Параметры анализа спектрометрией протонного магнитного резонанса семи различным образом замещенных у атома C(2) 5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксанов показывают сохранение геометрии конформации « кресло ». Вид спектров ПМР в области эфирных протонов $C(4)H_2$ и $C(6)H_2$ указывает на определенное « ожесточение » конформации, когда у атома C(2) нет алкильного двухзамещения. Конформационная подвижность цикла растет когда атом C(2) двухзамещен. Эти явления, раннее предсказанные с помощью термодинамических расчетов, обнаруживаются в спектрах. Дополнительное изучение с помощью лантанидных реактивов химического перемещения помогло выяснить некоторые области спектров. В спектрах семи соединений были сделаны все возможные приписывания.

1,3-Dioxanii au fost intensiv studiați prin spectrometria de rezonanță magnetică protonică (RMP) în scopul elucidării unor aspecte conformaționale [1], poate tot atît de mult ca analogii lor homociclici (ciclohexanul și derivații săi).

Deși 1,3-dioxanii reprezintă sisteme heterociclice simple din punct de vedere stereochimic, analiza lor conformațională ridică cel puțin o problemă importantă, care suportă încă discuții; în ce măsură numărul, poziția, natura și volumul substituenților determină ca forma „scaun" să nu mai fie adoptată, preferîndu-se conformații de tip flexibil, ca „vana răsucită" (fig. 1) sau de alt tip?

Actualmente, este bine stabilit faptul că substituția la C(4) și/sau C(6) poate cauza astfel de situații [1—8], în ciuda unor opinii contrare [9]. O deformare

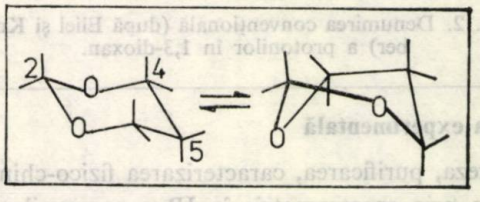
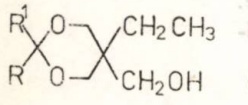


Fig. 1. Conformații „scaun" și „vană răsucită" posibile la 1,3-dioxani.

Dr. chim. CAROL CSUNDERLIK, Institutul politehnic, „Traian Vuia" — Timișoara. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. TRAIAN CHIRILĂ, ICECHIM, Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Laboratorul „Solventul" — Timișoara.

destul de însemnată a geometriei mai poate fi provocată şi prin substituţia la C(2), în special cu substituenţi aromatici [1]. Substituţia la C(5) nu implică deformări semnificative ale formei de bază „scaun" [10—20], deşi uneori a fost sesizată o asemenea tendinţă [15, 21].

O altă problemă de natură conformaţională reiese din datele energetice care caracterizează inversia „scaun-scaun" în cazul 1,3-dioxanilor. S-a constatat [10, 22] că disubstituţia la C(5) implică o oarecare stabilitate conformaţională, o „rigidizare" a conformaţiei, în vreme ce disubstituţia la C(2) prezintă un efect opus. În spectrele de RMP, aceste fenomene se vor manifesta prin diferenţierea magnetică a protonilor de la atomii C(4) şi C(6); de altfel, acest fenomen, care într-adevăr se petrece, a fost recomandat [23] ca un criteriu de apreciere a mobilităţii conformaţionale a -1,3dioxanilor.



I: $R=R^1=H$; II: $R=R^1=CH_3$;

III: $R=H$, $R^1=CH(CH_3)_2$;

IV: $R=CH_3$, $R^1=CH_2CH_3$;

V: $R=R^1=CH_2CH_3$;

VI: $R=CH_3$, $R^1=CH_2CH_2CH_3$; VII: $R=CH_3$, $R^1=CH_2CH(CH_3)_2$

În această lucrare, problemele menţionate au fost urmărite la o serie de şapte 1,3-dioxani (*I—VII*) obţinuţi prin acetalizarea (cetalizarea) trimetilolpropanului [24], prin studiul spectrelor de RMP, precum şi prin analiza critică a valorilor parametrilor de rezonanţă magnetică extrase din spectre.

Pentru simplificarea expunerii, se adoptă terminologia propusă de Eliel şi Knoeber [3], conform căreia protonii din ciclul 1,3-dioxanic se denumesc ca în figura 2.

Este evident că în compuşii studiaţi nu apar protoni hidrocarbonici, iar protoni acetalici se găsesc numai în compuşii (*I*) şi (*III*).

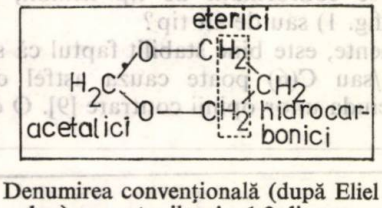


Fig. 2. Denumirea convenţională (după Eliel şi Knoeber) a protonilor în 1,3-dioxan.

Partea experimentală

Sinteza, purificarea, caracterizarea fizico-chimică şi analiza prin spectrometrie în IR a compuşilor (*I*)—(*VII*) au fost raportate anterior [24].

Spectrele de RMP au fost înregistrate cu un aparat Tesla BS 487 C (80 MHz) în condiţiile date în tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIŢIILE DE EFECTUARE A SPECTRELOR DE RMP ALE 1,3-DIOXANILOR STUDIAŢI

Proba(a, b)	Solvent	Concentraţie		Temperatură, °C	Viteză de înregistrare, Hz/s
		% vol.	mol/l		
I	$CDCl_3$	2	0,15	25	1
II_1	CCl_4	5	0,29	25	1
II_2	CCl_4	3	0,18	diverse	1
II_3	$CFCl_3 + CDCl_3$ (3 : 1)	10	0,59	diverse	1
III_1	CCl_4	3	0,16	22	1
III_2^c	$CDCl_3$	3	0,16	23	1
IV	CCl_4	6	0,32	23	1
V_1	CCl_4	10	0,50	23	0,5
V_2	CCl_4	6	0,30	diverse	1
VI	CCl_4	4	0,20	23	1
VII(d)	$CDCl_3$	5	0,23	25	1

(a) Spectrele au fost efectuate cu tetrametilsilan ca standard intern.
(b) Formulele compuşilor sînt date în text.
(c) Spectrul s-a efectuat şi cu adaos de $Eu(thd)_3$ (provenienţă Merck).
(d) Spectrul s-a efectuat şi cu adaos de $Eu(fod)_3$ (provenienţă Stohler Isotope Chemicals).

Analiza spectrului compusului (I)

În regiunea 0,72—1,50 p.p.m. se află un triplet ($\delta = 0{,}86$ p.p.m., $^3J = 7{,}5$ Hz), corespunzător protonilor metilici din substituentul etil de la C(5), şi un cuartet ($\delta = 1{,}34$ p.p.m., $^3J = 7{,}5$ Hz) datorat protonilor metilenici din acelaşi substituent. Semnalele din cuartet apar scindate într-o oarecare măsură, fenomen care se poate datora unui cuplaj la distanţă mare. Se mai observă semnalul lărgit al protonului hidroxilic la $\delta = 1{,}88$ p.p.m.

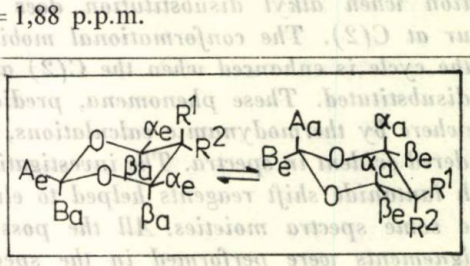


Fig. 3. Echilibrul conformaţional şi situaţia protonilor în compusul (*I*) ($R^1 = CH_2OH$, $R^2 = CH_2CH_3$). În spectrul de RMP, la $T < T_c$ apare un cuartet ($\alpha_e\ \beta_a$) şi un cuart ($te\alpha_a\ \beta_e$), iar la $T > T_c$ apare un singur cuartet [$(\alpha, \beta)_a\ (\alpha, \beta)_e$].

Regiunea 3,36—4,04 p.p.m. este reprezentativă, aici găsindu-se un cuartet de tip *AB*, corespunzător protonilor eterici, rezultat prin contopirea a două cuartete *AB* datorate aceloraşi protoni din cele două conformaţii în echilibru (fig. 3). În mod obişnuit, aceste două cuartete se pot observa numai la temperaturi mai mici decît temperatura de coalescenţă (T_c) [11, 15, 25]; mai mult, uneori la $T > T_c$ nu se poate sesiza nici măcar un singur cuartet pentru protonii eterici, după cum se va constata şi mai departe. În

cazul compusului (*I*), dubla substituție la C(5) implică probabil o diferențiere sterică și magnetică suficientă pentru a face sesizabil cuartetul *AB*.

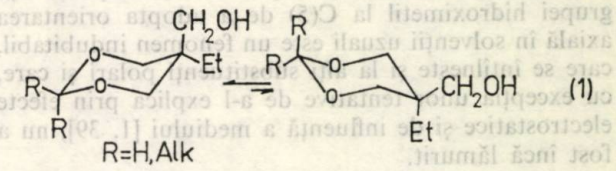
Conform cu datele din literatură [1, 3, 7, 26—29], protonilor eterici axiali li se poate atribui deplasarea chimică $\delta_a = 3{,}46$ p.p.m., iar celor ecuatoriali, $\delta_e = 3{,}90$ p.p.m. Din această regiune a spectrului (fig. 4), se poate măsura direct constanta de cuplaj geminal $^2J_4 = {}^2J_6$, care trebuie să fie negativă și pentru care s-a găsit valoarea absolută de 11,7 Hz, normală pentru 1,3-dioxani [1, 7, 11, 27—31].

După cum se poate constata și din fig. 4, peste unul dintre semnalele ce compun cuartetul se suprapune, la $\delta = 3{,}82$ p.p.m., semnalul protonilor metilenici exociclici CH_2OH.

Un fenomen remarcabil îl constituie alura de triplet a fiecărui semnal din cuartetul *AB* (care se poate observa numai la cele trei semnale neacoperite), ceea ce sugerează existența unui cuplaj la distanță mare între protonul ecuatorial de la C(4) și cel de la C(6) [31]. Pe de altă parte, scindarea constatată la semnalele protonilor metilenici C(5)—CH_2CH_3 poate constitui o indicație pentru un alt cuplaj la distanță mare între acești protoni și protonii metilenici endociclici [15, 31].

Regiunea 4,60—5,07 p.p.m. corespunde celor doi protoni acetalici și apare cu un cuartet *AB*, rezultat, de asemenea, prin contopirea a două cuartete corespunzînd fiecare unui conformer, sesizabile numai la $T < T_c$ [15]. Din spectru, s-au extras valorile deplasărilor chimice $\delta_a = 4{,}57$ p.p.m. și $\delta_e = 4{,}88$ p.p.m., care concordă cu valorile găsite în general pentru 1,3-dioxani [1, 3, 6, 7, 26, 28]. Valoarea absolută a constantei geminale $^2J_2$, notată uneori $J_{2a,2e}$ sau $J(OCH_2O)$, determinată direct din spectru, este de 5,80 Hz. Această constantă este negativă și valoarea ei prezintă o deosebită importanță [1, 15, 32—34]. Această constantă depinde de gradul de eclipsare a legăturilor C(2)—H cu orbitalii *p* neparticipanți ai atomilor endociclici O(1) și O(3), prin așa-numitul „efect de paralelism *p*—σ" [34]. Cu cît eclipsarea este mai accentuată, cu atît constanta geminală devine mai pozitivă, deci scade în valoare absolută. Ulterior, au fost studiate și anumite influențe mai intime asupra acestei constante [35]. Substituenții de la C(4), C(5) și C(6) vor influența valoarea constantei prin efecte stereoelectronice și pot provoca, în același timp, apariția unor geometrii mai mult sau mai puțin deviate de la „scaunul" ideal. În 1,3-dioxanul nesubstituit, $J_{2a,2e} = -6{,}2$ Hz [1]; în general, valori absolute ale acestei constante cuprinse între 5,8 și 6,5 Hz [7, 33] se interpretează prin existența unei forme „scaun" neperturbate. Valoarea găsită pentru compusul (*I*) indică o influență scăzută a substituenților de la C(5) asupra geometriei ideale.

Se știe că disubstituția la C(5) în 1,3-dioxani determină o oarecare „rigidizare" a conformației, ceea ce ridică bariera energetică a inversiei „scaun-scaun" cu 6—6,5 kJ/mol, în vreme ce disubstituția la C(2) coboară această barieră cu 5—7 kJ/mol [10, 22]. Întrucît scara de timp a fenomenului de rezonanță magnetică nucleară permite diferențierea speciilor izomere despărțite prin bariere de energie de 42—63 kJ/mol (nu mai puțin) [36, 37], tehnicile de RMP devin utilizabile în studiul conformerilor 1,3-dioxanilor, cînd bariera energetică la inversia „scaun-scaun" (care în cazul 1,3-dioxanului nesubstituit este de 38—41 kJ/mol) este mărită. Disubstituția la C(5) provoacă un asemenea efect. În acest fel, protonii eterici axiali și ecuatoriali devin neechivalenți din punct de vedere magnetic și semnalul în spectru nu este doar un singlet; multipletul care apare (așa-numitul spectru de tip „x" [23]) este o indicație evidentă a unei bariere energetice la inversie mai mari, deci a unei „rigidizări" conformaționale. Spectrul compusului (*I*) în această regiune (fig. 4) exemplifică fără echivoc cele menționate.



Compusul (*I*) nu poate admite diastereoizomeri. Echilibrul conformațional (1) este deplasat în favoarea conformerului care posedă grupa hidroximetil orientată axial, întrucît s-a demonstrat prin metode de echilibrare [19, 38] că energia liberă conformațională a acestui conformer este mai mică cu 0,5—1,2 kJ/mol

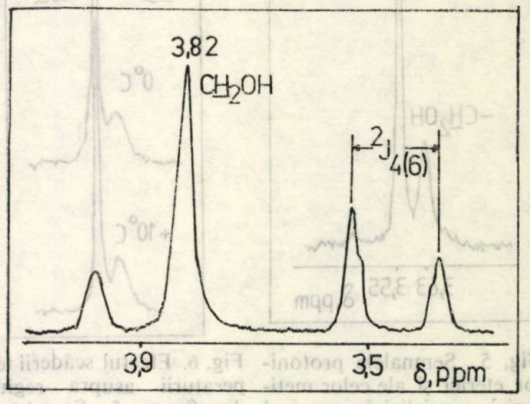


Fig. 4. Regiunea protonilor eterici C(4)$\underline{H}_2$—C(5)—C(6)$\underline{H}_2$ în spectrul de RMP al compusului (*I*). Se observă suprapunerea cu semnalul metilenic $C\underline{H}_2OH$.

Tabelul 2

ATRIBUIRI ŞI DEPLASĂRI CHIMICE ALE PROTONILOR EXOCICLICI ÎN COMPUŞII (*II*) ŞI (*V*)

Probă analizată[a]	Secvenţa structurală	Deplasare chimică şi tipul semnalului, δ, p.p.m.
II_1	C(2)– CH_3 (ecuatorial)	1,32; singlet [b]
	C(2)– CH_3 (axial)	1,36; singlet [b]
	C(5)– CH_2CH_3	1,29; cuartet
	C(5)– CH_2CH_3	0,85; triplet
	C(5)– CH_2OH	3,63; singlet
	C(5)– CH_2OH	2,59; singlet lărgit
V_1	C(2)– CH_2CH_3 (ecuatorial)	0,81; triplet [b]
	C(2)– CH_2CH_3 (axial)	0,86; triplet [b]
	C(2)– CH_2CH_3 (ecuatorial)	1,57; cuartet [b]
	C(2)– CH_2CH_3 (axial)	1,73; cuartet [b]
	C(5)– CH_2CH_3	1,27; cuartet
	C(5)– CH_2CH_3	0,83; triplet
	C(5)– CH_2OH	3,59; singlet
	C(5)– CH_2OH	3,05; singlet lărgit

(a) Formulele sînt date în text. Condiţiile de analiză RMP sînt date în tabelul 1.

(b) Atribuirile pentru orientările diferite s-au făcut pe baza datelor din literatură [3, 7, 29].

decît cea corespunzătoare conformerului cu grupa hidroximetil ecuatorială. Deşi este surprinzătoare şi nu este încurajată de existenţa unor legături de hidrogen intramoleculare [24], se pare totuşi că preferinţa grupei hidroximetil la C(5) de a adopta orientarea axială în solvenţii uzuali este un fenomen indubitabil, care se întîlneşte şi la alţi substituenţi polari şi care, cu excepţia unor tentative de a-l explica prin efecte electrostatice şi de influenţă a mediului [1, 39], nu a fost încă lămurit.

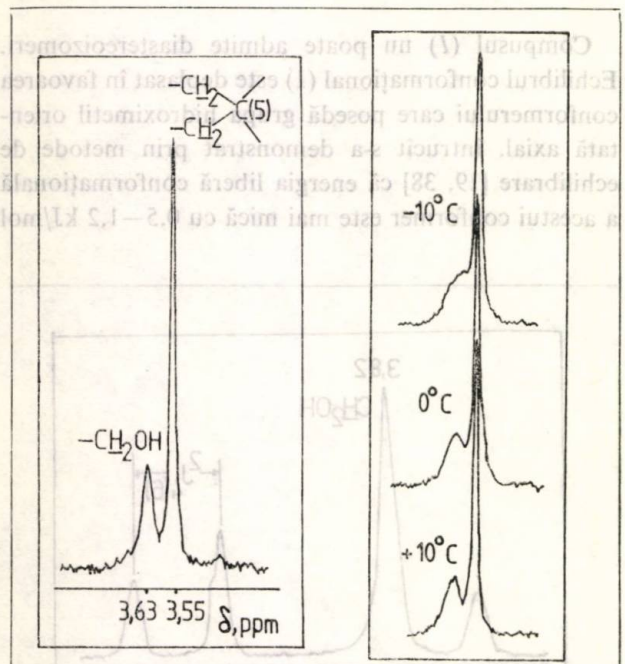


Fig. 5. Semnalele protonilor eterici şi ale celor metilenici exociclici în spectrul de RMP al 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului (*II*), la 25°C.

Fig. 6. Efectul scăderii temperaturii asupra regiunii din figura 5. Se observă lărgirea mai accentuată a semnalelor CH_2OH.

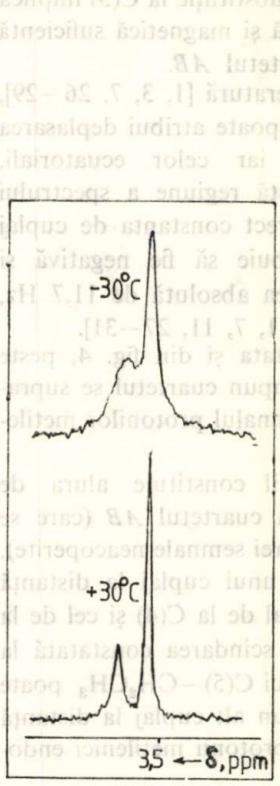


Fig. 7. Comportarea semnalelor din figura 5 la temperaturi scăzute şi la coalescenţă (proba II_3).

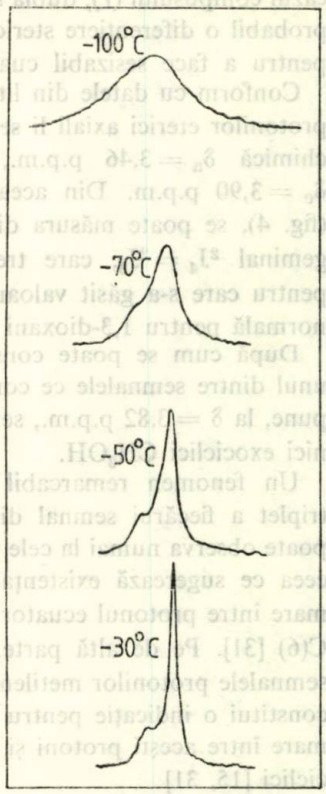


Fig. 8. Efectul scăderii temperaturii asupra regiunii protonilor eterici şi metilenici (CH_2OH) în spectrul 2,2,5-trietil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului (*V*).

Cum era de aşteptat, grupa etil de la C(5) manifestă preferinţă pentru orientarea ecuatorială, conformerii erspectivi fiind favorizaţi cu 2,8—3,4 kJ/mol [3, 13, 14].

Analiza spectrelor compuşilor (II) şi (V)

Spectrele compuşilor (*II*) şi (*V*) nu au ridicat probleme deosebite, cu excepţia unor suprapuneri de semnale. Rezultatele analizei efectuate pentru protonii exociclici sînt date în tabelul 2. Regiunea cuprinsă între 3,45 şi 3,75 p.p.m. (*II*), respectiv, 3,32 şi 3,70 p.p.m. (*V*), conţinînd semnalele protonilor eterici, necesită o discuţie suplimentară.

În aceste regiuni, este sesizabil, pe lîngă singletul datorat protonilor metilenici CH_2OH (tabelul 2), un singlet datorat protonilor eterici de la C(4) şi C(6). În figura 5 este redată această regiune din spectrul compusului (*II*). Este evident că nu se mai poate sesiza un cuartet din cauza faptului că deplasările chimice ale protonilor axiali şi ecuatoriali devin aproape egale, ca urmare a echilibrului conformaţional prea rapid pentru scara de timp a fenomenului de rezonanţă magnetică nucleară. Astfel, se confirmă mobilitatea conformaţională pe care o implică disubstituţia alchilică la C(2). Disubstituţia la C(5) nu poate contrabalansa această diminuare a „rigidizării" conformaţiei.

Scăderea temperaturii probelor nu provoacă despicarea singletelor, ceea ce dovedeşte că bariera energetică a inversiei conformaţionale este considerabil scăzută prin disubstituţia la atomul C(2). Spectrele

a temperaturi joase aduc însă alte informații. În spectrul probei (II_2) (tabelul 1 și fig. 6) se constată că, odată cu scăderea temperaturii, ambele singlete se lărgesc, dar singletul CH_2OH manifestă o tendință mai pronunțată de despicare, fenomen normal avînd în vedere că acești protoni sînt diastereotopici [29]. Prin scăderea temperaturii, rotațiile libere sînt încetinite, astfel că semnalul va face parte dintr-un sistem *ABX* ($CH_AH_BOH_X$). O lărgire semnificativă a semnalului protonilor eterici s-a putut observa abia la temperaturi și mai coborîte, în solvenți adecvați (proba II_3, fig. 7). La coalescență, cele două semnale se contopesc într-un semnal foarte larg.

Aceeași comportare se manifestă și în spectrul compusului (V) (proba V_2, fig. 8).

După Foster și colaboratorii [23], spectrele 1,3-dioxanilor în care pentru protonii eterici apare un singlet se denumesc spectre de tip „*y*" și constituie o dovadă a mobilității conformaționale a heterociclurilor respective.

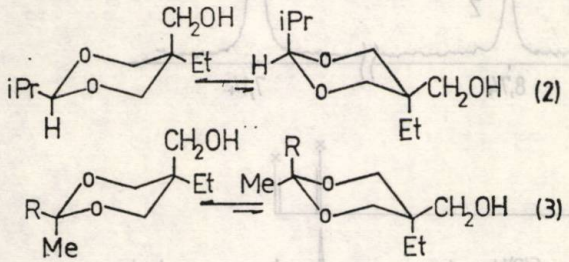
Pentru a evidenția natura de cuartet a semnalelor protonilor eterici, s-a folosit compusul $Eu(thd)_3$ ca reactiv de deplasare chimică, fiind de așteptat, după adăugarea sa, o diferențiere a deplasărilor chimice ale protonilor ecuatoriali față de cei axiali, ca rezultat al complexării cu ionul paramagnetic de europiu. La un raport molar între compusul (*II*) și $Eu(thd)_3$ de aproximativ 0,4, semnalul protonilor eterici apare sub forma unui cuartet *AB* (fig. 9). Se poate sesiza chiar și natura de triplet a fiecărui semnal, ceea ce constituie o dovadă a cuplajului la distanță mare între protonii ecuatoriali de la C(4) și C(6). Din spectrul cu adaos de $Eu(thd)_3$, se poate extrage direct valoarea $J_4 = J_6 = -12{,}0$ Hz.

Considerații asupra diastereoizomeriei 1,3-dioxanilor asimetric substituiți la C(2) și C(5)

1,3-Dioxanii rămași în studiu (*III*, *IV*, *VI*, *VII*) sînt amestecuri a doi diastereoizomeri, ale căror configurații se pot preciza pe baza următoarelor date existente în literatură [1]:

— grupa izopropil la C(2) manifestă o preferință de 17,37—17,46 kJ/mol [19, 40] pentru orientarea ecuatorială;

— în 1,3-dioxanii 2-metil-2-alchil substituiți, grupele: etil, *n*-propil și izobutil manifestă preferință pentru orientarea ecuatorială, exprimată prin următoarele energii conformaționale respective: 1,21—1,72; 1,26 și 1,67—1,97 kJ/mol [41, 42].



Ponderea nesemnificativă (*III*) sau redusă (*IV*, *VI* și *VII*) în echilibrele conformaționale (2) și (3) a conformerilor cu grupele izopropil, etil, *n*-propil și izobutil orientate axial este, deci, plauzibilă.

Diastereoizomeria acestor 1,3-dioxani ridică unele probleme. 1,3-Dioxanii, ca toți acetalii (cetalii), prezintă un centru epimerizabil la atomul C(2) [1]. Desemnînd diastereoizomerii *Z* și *E* în funcție de situația reciprocă a grupelor C(2)-alchil și C(5)-etil, echilibrul conformațional (4), care reprezintă o epimerizare ușor realizabilă cu catalizatori acizi [3, 13], implică în mod firesc, de exemplu în (*III*), diastereoizomerii *T* și *A*, fără a avea loc o inversie „scaun-scaun".

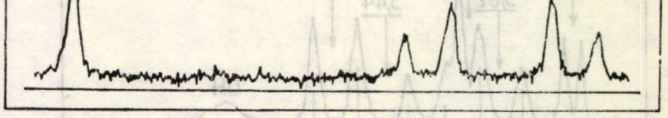
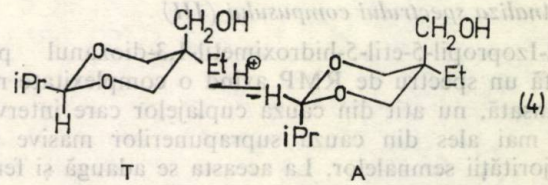
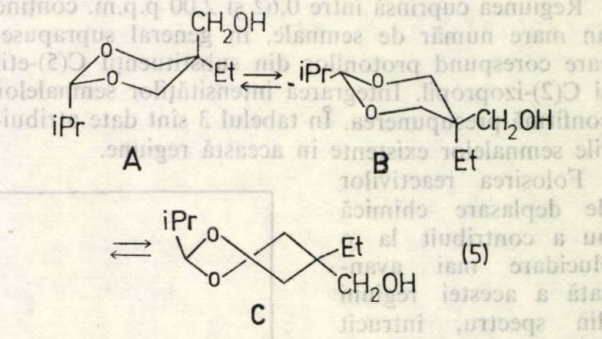


Fig. 9. Deplasarea semnalelor din figura 5, după adăugarea reactivului de deplasare chimică.



Conformația *T* indicată pentru izomerul *E* prezintă o stabilitate evidentă, conform cu preferințele substituenților, și nu are sens luarea în considerare a altor posibilități.

Pentru izomerul *Z* se pot lua în discuție, pe lîngă conformația *A* (nefavorizată), conformațiile *B* și *C*, posibile prin interconversiile redate prin ecuația (5) în



cazul compusului (*III*). S-a demonstrat [3] că în cazul 1,3-dioxanilor 2,5-disubstituiți, formele de tip *A* și *C* pot fi excluse; nu există nici un motiv pentru a nu extinde concluzia și asupra 1,3-dioxanilor studiați în această lucrare. Ca urmare, reprezentînd forma *B* într-un mod echivalent și justificat din punct de vedere energetic, diasteroizomerii admiși de către 1,3-dioxanii în studiu pot fi reprezentați ca în figura 10.

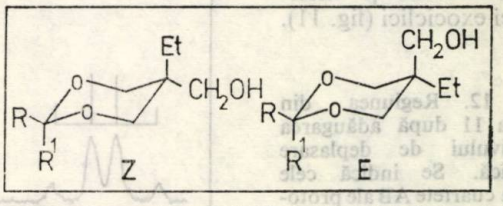


Fig. 10. Diastereoizomerii *Z* și *E* ai 1,3-dioxanilor: *III* (R = iPr; R^1 = H) și (*IV*), (*VI*), (*VII*) (R = Et, Pr, iBu; R^1 = Me.

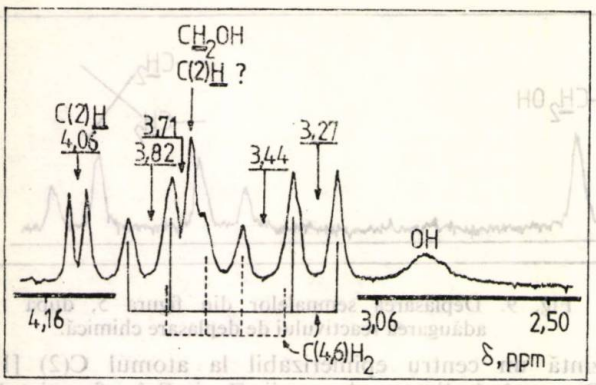


Fig. 11. Regiunea de la cîmpuri joase în spectrul de RMP al 2-izopropil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului (*III*).

Analiza spectrului compusului (III)

2-Izopropil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanul prezintă un spectru de RMP avînd o complexitate mai avansată, nu atît din cauza cuplajelor care intervin, cît mai ales din cauza suprapunerilor masive ale majorității semnalelor. La aceasta se adaugă și fenomenul dublării tuturor semnalelor din spectru, întrucît compusul este un amestec de doi diastereoizomeri. Analiza spectrometrică s-a efectuat atît asupra unui produs purificat (proba III_1), cît și asupra unui produs brut, neutralizat imediat după sinteză și devolatilizat de cea mai mare parte din solvent (proba III_2). Produsul brut reprezintă un amestec al celor doi diastereoizomeri *Z* și *E*, echilibrat în condițiile în care a avut loc sinteza; compoziția acestui amestec va putea fi stabilită, în principiu, prin integrarea unor semnale adecvate din spectru.

Regiunea cuprinsă între 0,62 și 2,00 p.p.m. conține un mare număr de semnale, în general suprapuse, care corespund protonilor din substituenții C(5)-etil și C(2)-izopropil. Integrarea intensităților semnalelor confirmă presupunerea. În tabelul 3 sînt date atribuirile semnalelor existente în această regiune.

Folosirea reactivilor de deplasare chimică nu a contribuit la o elucidare mai avansată a acestei regiuni din spectru, întrucît diferențierea prin deplasările chimice induse este nesemnificativă.

Regiunea de la cîmpuri mai joase, cuprinsă între 2,50 și 4,20 p.p.m., conține semnalele protonilor eterici, hidroxilic, acetalic și metilenici exociclici (fig. 11).

Tabelul 3

ATRIBUIRI ȘI DEPLASĂRI CHIMICE ÎN COMPUSUL (*III*)[a]

Secvență structurală	Tipul semnalului	Deplasare chimică, δ, p.p.m
C(2)—$CH(CH_3)_2$	multiplet	aprox. 1,70
C(2)—$CH(CH_3)_2$ (Z)	dublet	0,82
C(2)—$CH(CH_3)_2$ (E)	dublet	0,86
C(5)—CH_2CH_3 (axial, în Z)	triplet [b]	1,09
C(5)—CH_2CH_3 (ecuatorial, în E)	triplet [b]	0,80
C(5)—CH_2CH_3 (axial, în Z)	cuartet [b]	2,67
C(5)—CH_2CH_3 (ecuatorial, în E)	cuartet [b]	1,14

[a] Datele se referă la proba III_1 (tabelul 1).
[b] Cuplajele sînt caracterizate prin $^3J = 7,5$ Hz.

La $\delta = 2,90$ p.p.m. se află un singlet lărgit datorat protonului hidroxilic. În continuare, se observă mai multe semnale care au putut fi interpretate prin compararea cu spectrul unei probe (III_2) la care s-a adăugat $Eu(thd)_3$ într-un raport molar față de substrat de 0,2 (fig. 12).

În spectrul fără reactiv de deplasare chimică, protonii eterici se manifestă ca două cuartete *AB* parțial suprapuse ($^2J = -11,5$ Hz), cîte unul pentru fiecare diastereoizomer [43]. Unul din cuartete prezintă dubletul axial la $\delta = 3,27$ p.p.m. și pe cel ecuatorial la $\delta = 3,82$ p.p.m., iar celălalt cuartet, respectiv la $\delta = 3,44$ p.p.m. (axial) și la $\delta = 3,71$ p.p.m. (ecuatorial). S-a demonstrat [7] că în 1,3-dioxanii substituiți există relațiile:

— o grupă 5-alchil axială ecranează protonii $H_{4,6}$ ecuatoriali care apar, ca urmare, la cîmpuri mai înalte (δ mai mici);

— o grupă 5-alchil ecuatorială ecranează protonii $H_{4,6}$ axiali care apar, deci, la δ mai mici.

Aplicînd aceste concluzii în cazul compusului (*III*) (fig. 10), se deduce:

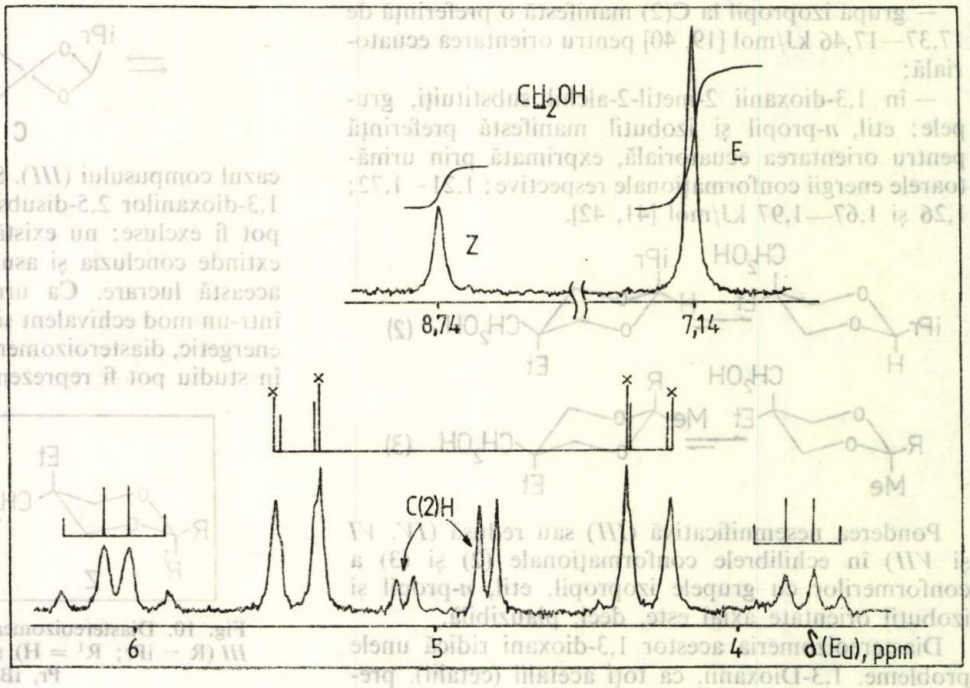


Fig. 12. Regiunea din figura 11 după adăugarea reactivului de deplasare chimică. Se indică cele patru cuartete AB ale protonilor eterici și un mod de calculare a raportului între diastereoizomeri.

— în diastereoizomerul *Z* cu grupa 5-etil axială, deplasarea $\delta^{e}_{4,6}$ trebuie să fie mai mică decît $\delta^{e}_{4,6}$ din diastereoizomerul *E*, care are grupa 5-etil ecuatorială. Prin urmare, dubletul cu $\delta^{e}_{4,6} = 3{,}71$ p.p.m. (şi implicit cel cu $\delta^{a}_{4,6} = 3{,}44$ p.p.m.) trebuie să aparţină diastereoizomerului *Z*;

— în diastereoizomerul *E* cu grupa 5-etil ecuatorială, deplasarea $\delta^{a}_{4,6}$ trebuie să fie mai mică decît $\delta^{a}_{4,6}$ din celălalt diastereoizomer, ceea ce înseamnă că dubletul cu $\delta^{a}_{4,6} = 3{,}27$ p.p.m. (şi, implicit, cel cu $\delta^{e}_{4,6} = 3{,}82$ p.p.m.) aparţin diastereoizomerului *E*.

La $\delta = 3{,}68$ p.p.m. se presupune existenţa unui semnal datorat protonilor CH_2OH dintr-unul din izomeri; semnalul din celălalt izomer, precum şi unul din dubletele protonului acetalic se găsesc, probabil, suprapuse în regiunea din jurul deplasării $\delta =$ $= 3{,}65$ p.p.m. şi nu pot fi precizate. Celălalt dublet acetalic apare însă clar evidenţiat la $\delta = 4{,}06$ p.p.m. şi aparţine, probabil, izomerului *Z* (este mai dezecranat).

În spectrul cu reactiv de deplasare (fig. 12), se constată apariţia a patru cuartete *AB*, ca urmare a evidenţierii în fiecare diastereoizomer a cîte două cuartete, unul pentru fiecare conformer. Cuartetele centrale (probabil ale izomerului *Z*) se suprapun aproape total.

Cele două dublete C(2)H apar foarte bine diferenţiate după adăugarea reactivului de deplasare chimică. Constanta ce caracterizează cuplajul vicinal $(CH_3)_2CH-C(2)H$ este de 4,6 Hz. S-a arătat [19] că în 2-izopropil-1,3-dioxani, valori ale acestei constante cuprinse între 4,2 şi 5,0 Hz constituie un indiciu pentru conformaţii „scaun" aproape neperturbate. Semnalul protonului acetalic poate servi la determinarea raportului cantitativ între cei doi diastereoizomeri *Z* şi *E*. Semnalul mai puternic deplasat prezintă o intensitate de 3,13 ori mai mică decît semnalul mai puţin deplasat; întrucît în izomerul *Z* protonul acetalic se află de aceeaşi parte cu grupa de ancorare (hidroxil), va fi mai puternic deplasat prin complexarea cu ionul paramagnetic. Rezultă că în amestecul celor doi diastereoizomeri, echilibrat în condiţiile de sinteză (în cataliză acidă), diastereoizomerul E predomină (75,8%). Rezultatul este confirmat şi prin integrarea semnalelor protonilor metilenici CH_2OH, de asemenea bine diferenţiaţi prin adăugarea de $Eu(thd)_3$ (fig. 12). În acelaşi timp, s-a arătat [43] că prin separare prin cromatografie gaz-lichid unul dintre maxime are o înălţime de 3,20 ori mai mare decît celălalt şi corespunde, deci, izomerului preponderent.

În concluzie, apariţia unui spectru de tip „x" în cazul compusului (*III*) pledează pentru o conformaţie „rigidizată", evident provocată de existenţa disubstituţiei la C(5) şi a unei substituţii cu un grad mare de asimetrie la C(2). Într-un limbaj echivalent, stabilitatea conformaţională dovedită, se traduce prin conformeri cu grupa izopropil axială foarte puţin favorizaţi, [ecuaţia (2)].

Analiza spectrelor compuşilor (IV), (VI) şi (VII)

În cazul acestor compuşi, în care preferinţele conformaţionale ale substituenţilor alchil de la C(2) sînt suficient de apropiate, apare o mobilitate conformaţională, care se traduce prin apariţia spectrelor de tip „*y*" şi prin ponderea semnificativă a conformerilor cu alchil axial (Et, Pr şi *i*-Bu). Într-adevăr, în regiunea 3,00—3,75, în toate cele trei spectre, pentru protonii eterici apare un singlet (în figura 13 se reprezintă această regiune în cazul compusului *VII*), ceea ce, în virtutea ideilor menţionate anterior, este o dovadă concludentă pentru mobilitate mărită a conformaţiilor acestor compuşi.

Prin adăugarea unui reactiv de deplasare chimică, $Eu(fod)_3$, cuartele *AB* prezumtive se evidenţiază clar; în figura 14 se prezintă acest fenomen, pentru un raport molar $Eu(fod)_3$/substrat de 0,6, în cazul compusului (*VII*). Fiecare cuartet aparţine unui diastereoizomer.

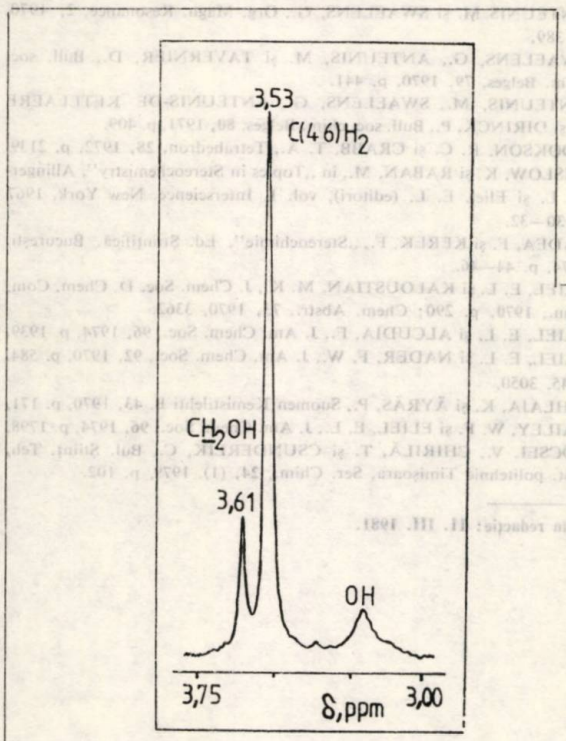


Fig. 13. Regiunea protonilor eterici $C(4)H_2-C(5)-C(6)H_2$ în spectrul de RMP al 2-metil-2-izobutil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului (*VII*).

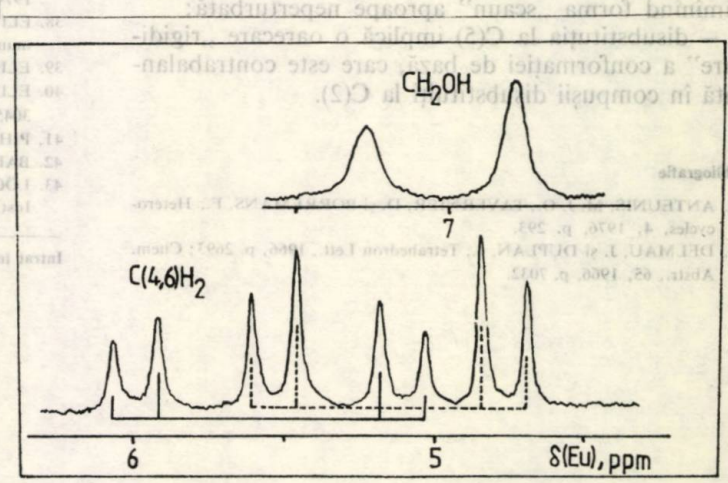


Fig. 14. Regiunea din figura 13, după adăugarea $Eu(fod)_3$.

Tabelul 4

ATRIBUIRI ŞI DEPLASĂRI CHIMICE ÎN COMPUŞII (*IV*), (*VI*) şi (*VII*)[a]

Compusul	Secvenţă structurală	Tipul semnalului	Deplasare chimică, δ, p.p.m
IV	C(2)—CH_3 (Z)	singlet	1,25
	C(2)—CH_3 (E)	singlet	1,30
	C(2)—CH_2CH_3	triplet [b]	0,83
	C(2)—CH_2CH_3 (*Z*)	cuartet [c]	1,59
	C(2,—CH_2CH_3 (*E*)	cuartet [c]	1,72
	C(5)—CH_2CH_3	triplet [b]	0,90
	C(5)—CH_2CH_3	cuartet [b]	1,23
VI	C(2)—CH_3 (Z)	singlet	1,26
	C(2)—CH_3 (E)	singlet	1,31
	C(2)—$CH_2CH_2CH_3$	triplet [b]	0,84
	C(2)—$CH_2CH_2CH_3$ / C(5)—CH_2CH_3	multiplet [b,d]	1,08—1,78
	C(5)—CH_2CH_3	triplet [b]	0,92
VII	C(2)—CH_3 (Z)	singlet	1,29
	C(2)—CH_3 (E)	singlet	1,32
	C(5)—CH_2CH_3 / C(5)—$CH_2CH(CH_3)_2$	multiplet [b,d]	1,04—2,08

(a) Condiţiile de analiză RMP sînt date în tabelul 1.
(b) Semnalele din cei doi diastereoizomeri sînt practic suprapuse.
(c) Suprapunerea semnalelor în cei doi diastereoizomeri are loc într-o măsură atît de mare încît valorile δ sînt nesigure.
(d) Multipletul nu s-a putut interpreta.

Regiunea de la cîmpuri mai înalte este foarte dificil de analizat în spectrele celor trei compuşi, din cauza numărului mare de protoni alchilici şi a suprapunerilor de semnale. Folosirea reactivilor de deplasare chimică nu a facilitat analiza. Pe baza rezultatelor obţinute în interpretarea spectrelor compuşilor (*II*) şi (*V*), s-a reuşit elucidarea parţială a acestei regiuni; rezultatele sînt cuprinse în tabelul 4.

Concluzii

Analiza spectrelor de RMP ale unor 1,3-dioxani 5,5-disubstituiţi duce la două concluzii importante:

— geometria conformaţiei de bază nu este alterată prin disubstituţia la C(5) şi nici prin substituţia la C(2), rămînînd forma „scaun" aproape neperturbată;

— disubstituţia la C(5) implică o oarecare „rigidizare" a conformaţiei de bază, care este contrabalansată în compuşii disubstituiţi la C(2).

Bibliografie

1. ANTEUNIS, M. J. O., TAVERNIER, D. şi BORREMANS, F., Heterocycles, **4**, 1976, p. 293.
2. DELMAU, J. şi DUPLAN, J., Tetrahedron Lett., **1966**, p. 2693; Chem. Abstr., **65**, 1966, p. 7032.
3. ELIEL, E. L. şi KNOEBER, M. C., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3444
4. PIHLAJA, K., Ann. Univ. Turkuensis, Ser. A—I, **114**, 1967.
5. PIHLAJA, K., Acta Chem. Scand., **22**, 1968, p. 716.
6. PIHLAJA, K. şi ÄYRÄS, P., Acta Chem. Scand., **24**, 1970, p. 204.
7. PIHLAJA, K. şi ÄYRÄS, P., Acta Chem. Scand., **24**, 1970, p. 531.
8. PIHLAJA, K., KELLIE, G. M. şi RIDDELL, F. G., J. Chem. Soc. Perkin II, **1972**, p. 252.
9. TAVERNIER, D. şi ANTEUNIS, M., Bull. soc. chim. Belges, **76**, 1967, p. 157.
10. ANDERSON, J. E. şi BRAND, J. C. D., Trans. Faraday Soc., **62**, 1966, p. 39; Chem. Abstr., **64**, 1966, 12528.
11. ANTEUNIS, M., COENE, E. şi TAVERNIER, D., Tetrahedron Lett., 1966, p. 4579.
12. ELIEL, E. L. şi KNOEBER, M. C., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 5347.
13. RIDDELL, F. G. şi ROBINSON, M. J. T., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 3 417.
14. YULDASHEVA, L. K. şi ARSHINOVA, R. P., Teor. Eksp. Khim., 3, 1967, p. 641; Chem. Abstr., **68**, 1968, 95218.
15. COENE, E. şi ANTEUNIS, M., Bull. soc. chim. Belges, **79**, 1970, p. 25
16. DESAULLES, P. şi FLEURY, J. P., Org. Magn. Resonance, **2**, 1970, p. 245; Chem. Abstr., 75, 1971, 75988.
17. BOGATSKAYA, Z. D., LITVINOVA, L. A., MAMONTOV, V. P. şi NGUYEN VAN DIEP, Vop. Stereokhim. **1971**, p. 48; Chem. Abstr., **78**, 1973, 15313.i
18. PORTER, J. K., MARTINELLI, L. C. şi LA ROCCA, J. P., J. Heterocycl. Chem., **8**, 1971, p. 867; Chem. Abstr., **76**, 1972, 46150.
19. ELIEL, E. L. şi ENANOZA, R. M., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 8072.
20. SOBOLEVA, S. G. şi GREN, A. I., Zhur. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva, **17**, 1972, p. 237; Chem. Abstr., **77**, 1972, 74769.
21. SAMITOV, YU. YU., ZELIKMAN, Z. I. şi KULNEVICH, V. G., Zhur. Strukt. Khim., **10**, 1969, p. 234; Chem. Abstr., **71**, 1969, 44242.
22. FRIEBOLIN, H., KABUSS, S., MAIER, W. şi LUETTRINGHAUS, A., Tetrahedron Lett., 1962, p. 683; Chem. Abstr., **58**, 1963, 2342.
23. FOSTER, A. B., HAINES, A. H., HOMER, J., LEHMANN, J. şi TOMAS, L. F., J. Chem. Soc. 1961, p. 5005.
24. CHIRILĂ, T., Rev. chim., **33**, nr. 9, **1982**, p. 820
25. ALTONA, C., în „Conformational Analysis. Scope and Present Limitations", Chiurdoglu, G. (editor), Academic Press, New York, 1971, p. 1—13.
26. DELMAU, J., DUPLAN, J. şi DAVIDSON, M., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 4371.
27. PIHLAJA, K., Suomen Kemistilehti B. **41**, 1968, p. 229.
28. CRABB, T. A. şi NEWTON, R. F., Tetrahedron, **26**, 1970, p. 693.
29. GELAS, J. şi PETREQUIN, D., Bull. soc. chim. France, **1972**, p. 3471.
30. DELMAU, J. şi BARBIER, C., J. Chem. Phys., **41**, 1964, p. 1106.
31. ANDERSON, J. E., J. Chem. Soc. B, **1967**, p. 712.
32. ANTEUNIS M. şi SWAELENS, G., Org. Magn. Resonance, **2**, 1970, p. 389.
33. SWAELENS, G., ANTEUNIS, M. şi TAVERNIER, D., Bull. soc. chim. Belges, **79**, 1970, p. 441.
34. ANTEUNIS, M., SWAELENS, G., ANTEUNIS-DE KETELAERE F. şi DIRINCK, P., Bull. soc. chim. Belges, **80**, 1971, p. 409.
35. COOKSON, R. C. şi CRABB, T. A., Tetrahedron, **28**, 1972, p. 2139.
36. MISLOW, K. şi RABAN, M., în „Topics in Stereochemistry", Allinger-N. L. şi Eliel, E. L. (editori), vol. **I**, Interscience, New York, 1967 p. 30—32.
37. BADEA, F. şi KEREK, F., „Stereochimie", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974, p. 44—46.
38. ELIEL, E. L. şi KALOUSTIAN, M. K., J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., **1970**, p. 290; Chem. Abstr., **73**, 1970, 3362.
39. ELIEL, E. L. şi ALCUDIA, F., J. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 1939.
40. ELIEL, E. L. şi NADER, F. W., J. Am. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 584. 3045, 3050.
41. PIHLAJA, K. şi ÄYRÄS, P., Suomen Kemistilehti B, **43**, 1970, p. 171.
42. BAILEY, W. F. şi ELIEL, E. L., J. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 1798.
43. LÖCSEI, V., CHIRILĂ, T. şi CSUNDERLIK, C., Bul. Ştiinţ. Teh, Inst. politehnic Timişoara, Ser. Chim., **24**, (1), 1979, p. 102.

Intrat în redacţie: 11. III. 1981.

NICOLAE NAUM
NICOLAE BÎLBĂ
PETRU ONU
GHEORGHE MIHĂILĂ
VASILE ABABI

Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți sintetici

VI. Influența cationului de schimb și a condițiilor de activare*

C.Z. 66.095.73: 547.553

S-a cercetat alchilarea toluenului cu metanol, în fază gazoasă, pe catalizatori zeolitici modificați prin schimb ionic și activați termic, folosind o instalație de laborator cu funcționare continuă. Rezultatele obținute au arătat că activitatea catalitică este în strînsă dependență de proprietățile și caracteristicile structurale ale catalizatorilor. Zeoliții de tip Y sînt mai activi decît cei de tip X și, selectivitatea lor în formarea produselor orto și para alchilate este influențată de valoarea raportului molar SiO_2/Al_2O_3 și de natura cationului de schimb. Geometria canalelor din structura lor cristalină limitează reacția de izomerizare, obținîndu-se în principal produsele orto și para. Studiul efectuat a permis elaborarea unei scheme de mecanism referitor la alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți fajazitici.

The toluene alkylation with methanol in gaseous phase on zeolitic catalysts modified by ionic exchange and thermally activated was studied in a continuous operating lab plant. The results obtained showed that the catalytic activity highly depends on the catalysts properties and structural characteristics. The Y type catalysts are more active than the X type ones and their selectivity in the formation of ortho and para alkylated products is influenced by the value of the molar ratio SiO_2/Al_2O_3 and by the nature of the exchange cation. The channel geometry of their crystalline structure limits the isomerization reaction, resulting mainly ortho and para products. The study performed allowed the setting up of a mechanism scheme regarding the toluene alkylation with methanol on fajazitic zeolites.

Было изучено алкилирование толуола метанолом в газовой фазе, на цеолитных катализаторах, модифицированных ионным обменом и активированных термическим путем, на лабораторной установке непрерывного действия. Полученные результаты показали, что каталитическая активность тесно связана со свойствами и структурными характеристиками катализаторов. Цеолиты типа У более активны чем типа X и их селективность при образовании орто и пара-алкилированных производных зависит от величины молярного соотношения SiO_2/Al_2O_3 и от природы обменного катиона. Геометрия каналов в кристаллической структуре ограничивает реакцию изомеризации, что приводит к образованию главным образом орто и пара-производных. Проведенное изучение позволило разработать схему механизма алкилирования толуола метанолом на фаяцитных цеолитах.

Alchilarea benzenului și toluenului este una dintre cele mai importante metode, aplicate astăzi industrial, pentru obținerea etilbenzenului, a cumenului și a altor produse alchilate ce constituie materii prime pentru fabricarea stirenului, a fenolului, a fibrelor sintetice, a solvenților și a detergenților. Realizarea unei alchilări selective, cu viteză mare și randament ridicat, depinde, în mare măsură, de catalizatorul utilizat. Printre catalizatorii folosiți în reacția de alchilare intră clorura de aluminiu anhidră, acidul fosforic, silicatul de aluminiu, montmorilonitul activat, acidul fluorhidric anhidru și, în ultimul timp, zeoliții de tip *X* și *Y*, cu proprietăți de sită moleculară cu pori mari.

Avînd în vedere marea stabilitate termică și chimică a catalizatorilor zeolitici, precum și marea lor selectivitate și rezistență mecanică, în această lucrare, se prezintă rezultatele obținute în urma cercetării alchilării toluenului cu metanol, pe zeoliți sintetici de tip fajazitic *X* și *Y*, modificați prin schimb ionic în forma H, Ca, Mg, Ni, Ce, și La, activați termic la temperatura de 500 și 700°C. De asemenea, se prezintă condițiile de formare a pozițiilor catalitice active în vederea discutării mecanismului de alchilare a arenelor cu alcooli. În acest sens, s-a corelat activitatea catalitică cu compoziția chimică, respectiv cu proprietățile acide

* Nota V a apărut în Revista de chimie, 33, nr. 8, 1982.

Dr. chim. NICOLAE NAUM, dr. chim. NICOLAE BÎLBÂ, dr. chim. PETRU ONU, dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ și prof. dr. ing. VASILE ABABI Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

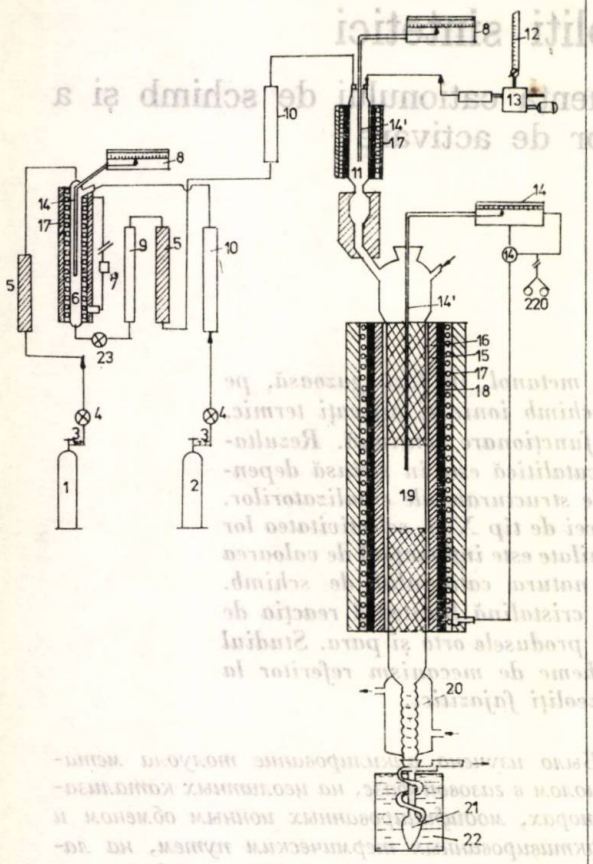


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru testarea catalizatorilor în reacţia de alchilare a toluenului cu metanol:

1 — tub cu azot; *2* — tub cu hidrogen; *3* — reductor de presiune; *4* — ventil cu ac; *5* — vas de uscare cu sită moleculară; *6* — vas de purificare a azotului; *7* — autotransformator; *8* — milivoltmetru termoreglabil; *9* — vas tampon; *10* — flowmetru; *11* — preîncălzitor; *12* — biuretă de alimentare; *13* — micropompă de dozare; *14* — milivoltmetru înregistrator, termoreglabil cu traductor termorezistentă; *14*—termocuplu; *15*—cuptor electric; *16*—reactor de cuarţ; *17* — rezistenţă electrică.

ale suprafeţei catalizatorilor zeolitici testaţi. Cercetările au arătat că, în cazul reacţiei studiate, creşterea activităţii catalitice a masei de contact este datorată măririi raportului molar, SiO_2/Al_2O_3, precum şi naturii cationului de schimb.

Partea experimentală

Prepararea şi caracterizarea structural-adsorbtivă şi fizico-texturală a catalizatorilor zeolitici utilizaţi în acest studiu, s-au prezentat într-o lucrare anterioară [1].

Studiul funcţiilor de reactivitate prin metoda orbitalilor moleculari [2, 3] şi modelarea matematică a compoziţiei la echilibru termodinamic [4], au permis stabilirea celor mai susceptibile poziţii de atac electrofil a carbocationului metil şi a condiţiilor optime de selectivitate pentru produsele orto şi para-alchilate.

Alchilarea toluenului cu alcool metilic, în fază gazoasă, s-a cercetat într-o instalaţie a cărei schemă este reprezentată în figura 1. Operaţia s-a condus la un raport molar, toluen/metanol, de 2 : 1, debit de alimentare a amestecului iniţial de 0,20 cm³/min, 10 m³ catalizator şi temperatura de reacţie cuprinsă între 180 şi 260°C. Catalizatorul s-a activat „in situ", la temperatura de 500 şi respectiv 700°C, în atmosferă de azot uscat. Datele privind activitatea catalitică au fost exprimate prin randamentul în xileni. Produsele de reacţie, în condiţii normale, fiind lichizi analiza lor s-a efectuat cromatografic [5].

Rezultate şi discuţii

Datele referitoare la compoziţia amestecului de xileni, obţinut în urma alchilării toluenului cu meta-

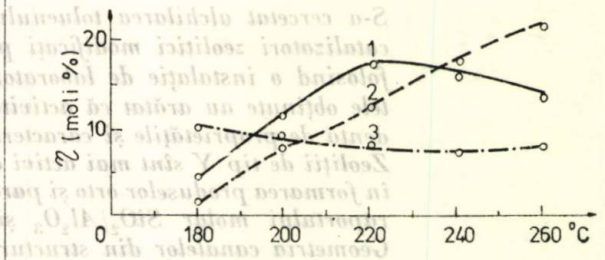


Fig. 2. Randamentul în xileni pe catalizatorul Ce*Y*, cu raportul SiO_2/Al_2O_3 de 5,36, activat la 500°C:
1 — *p*-xilen; *2* — *m*-xilen; *3* — *o*-xilen.

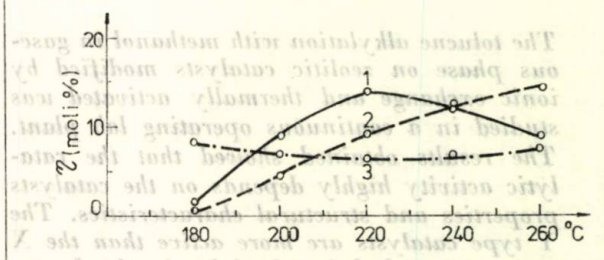


Fig. 3. Randamentul în xileni pe catalizatorul Ce*Y*, cu raportul SiO_2/Al_2O_3 de 5,36, activat la 700°C:
1 — *p*-xilen; *2* — *m*-xilen; *3* — *o*-xilen.

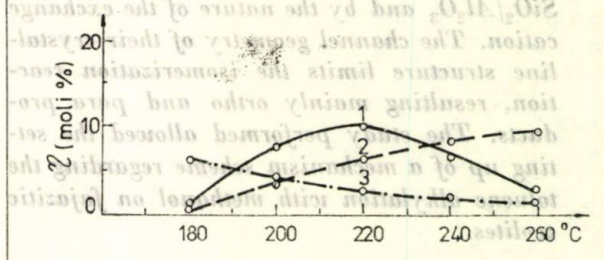


Fig. 4. Randamentul în xileni pe catalizatorul Ce*Y*, cu raportul SiO_2/Al_2O_3 de 4,25, activat la 500°C:
1 — *p*-xilen; *2* — *m*-xilen; *3* — *o*-xilen.

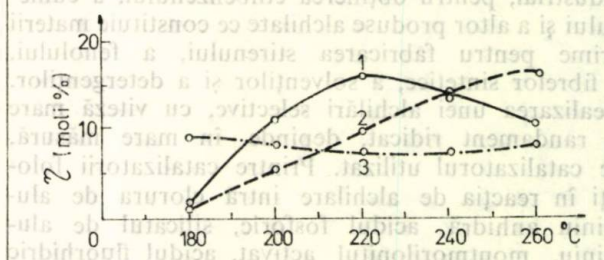


Fig. 5. Randamentul în xileni pe catalizatorul H*Y*, cu raportul SiO_2/Al_2O_3 de 4,25, activat la 500°C:
1 — *p*-xilen; *2* — *m*-xilen; *3* — *o*-xilen.

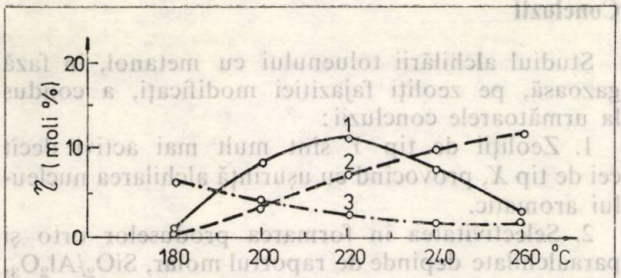


Fig. 6. Randamentul în xileni pe catalizatorul Ni*Y*, cu raportul SiO_2/Al_2O_3 de 4,25, activat la 500°C: *1* — *p*-xilen; *2* — *m*-xilen; *3* — *o*-xilen.

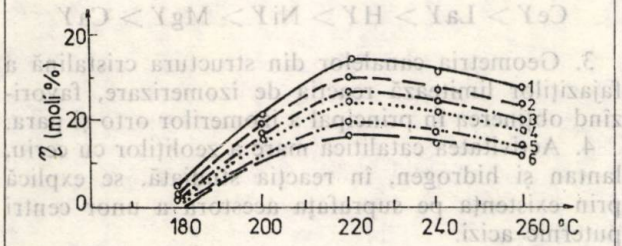


Fig. 7. Randamentul în *p*-xilen pe catalizatori *Y* în diferite forme cationice, activat la 500°C: *1* — Ce*Y*; *2* — La*Y*; *3* — H*Y*; *4* — Ni*Y*; *5* — Mg*Y*; *6* — Ca*Y*.

nol, la diferite temperaturi şi în prezenţa catalizatorilor fajazitici de compoziţie chimică diferită şi activaţi termic, sînt prezentate în figurile 2—8.

După cum rezultă din figurile 2—6, la folosirea catalizatorilor cercetaţi, izomerul orto se obţine în intervalul de temperatură de 180—200°C, iar izomerul para în intervalul de temperatură de 200—240°C, temperatura optimă fiind de 220°C. Concentraţia în izomerul meta creşte cu creşterea temperaturii pentru toţi catalizatorii cercetaţi. Prezenţa în produsul de reacţie a izomerului meta, arată că reacţia de alchilare este însoţită de izomerizare, fapt ce confirmă consideraţiile teoretice făcute asupra acestei reacţii [2, 3].

Din figurile 2 şi 3, se observă că variaţia temperaturii de activare nu a avut un efect important asupra activităţii catalitice. Aceasta denotă că, prin activarea probelor la 700°C, activitatea catalitică nu a fost afectată, în mare măsură, de îndepărtarea grupelor hidroxilice superficiale. Rezultă deci, că poziţiile Si—Al deficitare în oxigen, create în timpul activării la 700°C ar trebui să fie egale ca număr şi activitate cu grupările hidroxilice de suprafaţă. Deci, raportul celor două poziţii catalitice active în reacţia de alchilare este aproape identic. Diferenţele înregistrate se datorează, probabil, cationilor din structura catalizatorilor. Se observă, de asemenea, că randamentele mari în *p*-xilen se obţin cu catalizatori în forma ceriu şi lantan. Datorită acestui fapt, experienţele s-au condus la temperaturi mari, deoarece activitatea catalitică a cationilor de pămînturi rare este pusă în evidenţă la temperaturi ridicate şi nu la temperaturi coborîte. Influenţa naturii cationilor schimbaţi, s-a pus în evidenţă şi printr-o serie de experienţe, la temperaturi cuprinse între 220 şi 320°C, folosindu-se pentru aceasta toţi parametrii constanţi cu excepţia raportului toluen/metanol care a fost de 1 : 2. În acest caz, pe lîngă xileni, ca produse secundare, s-au format şi trimetilbenzeni, compuşi cu molecule mai mari care difuzează cu greu prin porii zeolitici. Aceasta arată că, cel puţin o fracţiune din poziţiile active pentru alchilare, au fost pe suprafaţa cristalului de zeolit, adică cationii schimbaţi. Din punctul de vedere al formelor cationice folosite, din figura 7, se observă că activitatea catalitică creşte în ordinea:

$$CeY > LaY > HY > NiY > MgY > CaY$$

Din reprezentările grafice redate în figurile 2—8, se observă că, atît activitatea catalitică cît şi selectivitatea celor două tipuri de catalizatori, cresc cu creşterea raportului molar SiO_2/Al_2O_3, iar pentru catalizatorii de tip *Y*, concentraţia în *p*-xilen depinde mult şi de natura cationului schimbat. Activitatea catalitică ridicată a zeoliţilor de tip *Y* faţă de cei de tip *X*, poate fi explicată prin existenţa pe suprafaţa catalizatorilor de tip *Y* a unor centri puternic acizi [6].

Pentru a evidenţia în ce măsură compoziţia amestecului obţinut concordă cu datele referitoare la compoziţia de echilibru termodinamic al sistemului de reacţie cercetat, în tabelul 1 se prezintă aceste date, comparativ cu cele obinute cu cel mai selectiv catalizator, adică Ce*Y*, cu raportul molar, SiO_2/Al_2O_3, de 5,36.

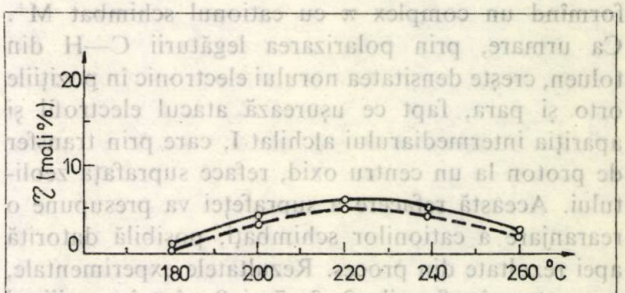


Fig. 8. Randamentul în *p*-xilen pe catalizatori *X* în forma ceriu şi lantan, cu raportul molar SiO_2/Al_2O_3 de 3,10, activat la 500°C: *1* — Ce*X*; *2* — La*X*.

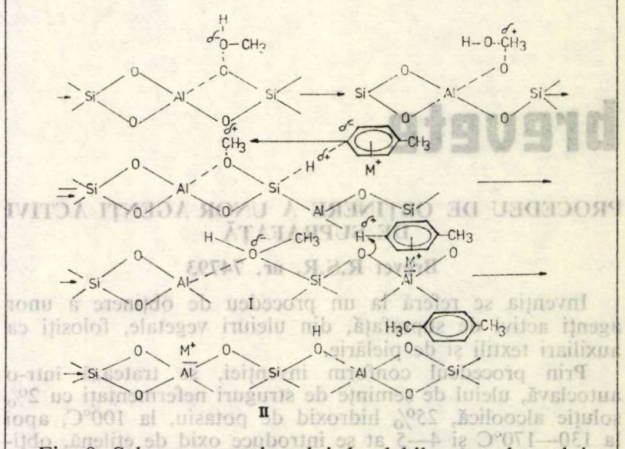


Fig. 9. Schema mecanismului de alchilare a toluenului cu alcool metilic pe catalizatori fajazitici modificaţi.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA XILENILOR ÎN AMESTECUL REZULTAT LA ALCHILAREA TOLUENULUI CU METANOL

Temperatura, °C	Compoziția la echilibru termodinamic, % mol [4]			Compoziția obținută pe catalizatorul CeY, % mol		
	p-xilen	*m*-xilen	*o*-xilen	*p*-xilen	*m*-xilen	*o*-xilen
180	24,59	55,70	19,71	33,14	11,60	55,26
200	24,55	55,28	20,17	43,96	21,05	34,99
220	24,56	54,83	20,61	46,83	30,92	22,25
240	24,45	54,52	21,03	41,96	37,96	20,08
260	24,39	54,17	21,44	36,54	45,67	17,79

Examinînd datele din tabelul 1, se observă că amestecul de xileni obținut experimental are o compoziție care diferă mult de compoziția amestecului la echilibru termodinamic. Aceasta s-ar datora geometriei canalelor din structura zeolitului fajazitic, care împiedică în mare măsură izomerizarea orto și *p*-xilenului la *m*-xilen. Acest fapt este în concordanță cu datele experimentale obținute și de către alți autori [7—11]. Ținînd cont de toate aceste constatări cît și de cele arătate în lucrările [1, 2], o schemă de mecanism pentru reacția de alchilare a toluenului cu metanol, pe catalizatorii zeolitici cercetați, este prezentată în figura 9.

După cum se vede din figura 9, suprafața zeolitului protonînd alcoolul, va forma un ion de carboniu absorbit, care va interacționa cu inelul aromatic formînd un complex π cu cationul schimbat M^+. Ca urmare, prin polarizarea legăturii C—H din toluen, crește densitatea norului electronic în pozițiile orto și para, fapt ce ușurează atacul electrofil și apariția intermediarului alchilat I, care prin transfer de proton la un centru oxid, reface suprafața zeolitului. Această refacere a suprafeței va presupune o rearanjare a cationilor schimbați, posibilă datorită apei rezultate din proces. Rezultatele experimentale, prezentate în figurile 2, 3, 7 și 8, sînt în sprijinul acestei scheme de mecanism.

Concluzii

Studiul alchilării toluenului cu metanol, în fază gazoasă, pe zeoliți fajazitici modificați, a condus la următoarele concluzii:

1. Zeoliții de tip Y sînt mult mai activi decît cei de tip X, provocînd cu ușurință alchilarea nucleului aromatic.

2. Selectivitatea în formarea produselor orto și paraalchilate depinde de raportul molar, SiO_2/Al_2O_3, și de natura cationului prezent în structura zeolitului. Pentru aceeași valoare a raportului molar SiO_2/Al_2O_3, activitatea catalitică crește, în funcție de natura ionului schimbat, în ordinea:

$$CeY > LaY > HY > NiY > MgY > CaY$$

3. Geometria canalelor din structura cristalină a fajaziților limitează reacția de izomerizare, favorizînd obținerea în principal a izomerilor orto și para.

4. Activitatea catalitică mare a zeoliților cu ceriu, lantan și hidrogen, în reacția studiată, se explică prin existența pe suprafața acestora a unor centri puternic acizi.

5. Pe baza interacțiunilor electrostatice specifice de tipul proton — electroni π ai toluenului, s-a propus o schemă de mecanism pentru alchilarea toluenului cu metanol.

Bibliografie

1. NAUM, N., ONU, P., BÎLBĂ, N., MIHĂILĂ, GH. și ABABI, V., Rev. chim., 33. nr. 8, 1982. p. 715
2. NAUM, N., SURPĂȚEANU, GH., ABABI, V. și VITAN, F., Bulet. Inst. polit. Iași, **24**, nr. 1—2, 1978, p. 63.
3. NAUM, N., SURPĂȚEANU, GH., ABABI, V., VITAN, F. și CONSTANTINESCU, M, Bulet. Inst. polit. Iași, **27**, nr. 1—2, 1981, p. 90.
4. NAUM, N., VITAN, F., ABABI, V. și SURPĂȚEANU, GH., Bulet. Inst. polit. Iași, **24**, nr. 3—4, 1978. p. 57.
5. MCNAIR, H. M. și BONELLI, E. J., Basic Gas Chromatography, Consolidated Printers, Berkeley, 1975, p. 43.
6. WARD, J. W., J. Catalysis, **11**, 1968, p. 251.
7. SIDORENKO, V. N., GALICH, P. N., GUTYRA V. S., IL'IN, V. G. și NEIMARK, J. E., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **173**, 1967, p. 132.
8. YASHIMA, T., AHMAD, H., YAMAZAKI, K., KATSUTA, M. și HARA, N., J. Catalysis, **16**, 1970. p. 273.
9. YASHIMA, T., SOTO, K., NAYASAKA, T. și HARA, N., J. Catalysis, **26**, 1972, p. 353.
10. BEZOUHONVA, T. P., POPOVA, Z. I., DIMITROV, O., YANKOV M. I. și KOVACHEVA, P. H., Dokl. Bulg. Akad. Nauk, **25**, nr. 7, 1972. p. 929.
11. HANSON, K. L. și ENGEL, A., A.I.Ch.E.J., **13**, 1967, p. 260.

Intrat în redacție: 18. IV. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Brevet R.S.R. nr. 74793

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor agenți activi de suprafață, din uleiuri vegetale, folosiți ca auxiliari textili și de pielărie.

Prin procedeul conform invenției, se tratează într-o autoclavă, uleiul de semințe de struguri nefermentați cu 2% soluție alcoolică, 25% hidroxid de potasiu, la 100°C, apoi la 130—170°C și 4—5 at se introduce oxid de etilenă, obținîndu-se produse cu diferite grade de etoxilare, în funcție de durata de reacție.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se obține o gamă de produse din clasa agenților activi de suprafață neionogeni;

— se folosește ca materie primă un ulei ușor extractibil din deșeuri agricole;

— caracteristicile fizico-chimice se încadrează în limitele STAS-ului pentru produse rezultate din uleiul de floarea soarelui.

Dosar nr.: 94616 Inst. Cl[3]: C11D1/66

Data înregistrării: 08.07.1978 Titular: Intreprinderea de

Data publicării: 30.08.1980 detergenți-Timișoara

PAUL VASILESCU
MARIANA STOICA
IULIANA VOIN
VASILE GEORGESCU
VALERIA MADOLCIU
ISABELA VÎLCOV
PETRE NIȚĂ

Membrane microporoase din policarbonat Oltilon

C.Z. 678.673

Filme subțiri din policarbonat Oltilon au fost bombardate cu un fascicul de ioni grei accelerați $^{16}O^{+4}$, iradiate cu radiații UV și hidrolizate parțial în soluții concentrate de NaOH, în scopul obținerii unor membrane microporoase cu diametrul porilor în domeniul 0,1—1,0 μm. S-a stabilit corelația dintre proprietățile structurale ale membranelor pe de o parte și parametrii de iradiere cu ioni grei și radiații UV și timpul de atac chimic, pe de altă parte. S-au realizat membrane microporoase de 8—12 μm grosime, cu pori cilindrici și densitatea de pori 10^7—10^8 pori/cm².

Thin films made of Oltilon polycarbonate were irradiated in a accelerated heavy ion ($^{16}O^{+4}$) beam, then UV radiation exposed and partly hydrolized in concentrated NaOH solutions, in order to get microporous membranes having pore dianeters in the 0.1—1.0 μm range. The relation between the structural properties of the membranes on one side and the heavy ion irradiation and UV irradiation parameters and the duration of the chemical attack on the other side, has been established. Microporous membranes of approximately 8—12 μm thickness having cylindrical pores and pore density of 10^7—10^8 pores/cm², have been obtained.

Тонкие пленки из поликарбоната Oltilon подвергались бомбардировке ускоренными тяжелыми ионами $^{16}O^{+4}$, УФ-излучению и частичному гидролизу в концентрированных растворах NaOH с целью получения микропористых мембран с диаметром пор в области 0,1—1,0 μм. Была установлена корреляция между структурными свойствами мембран, с одной стороны, и параметрами излучения тяжелыми ионами и УФ-лучами, а также продолжительностью химического воздействия с другой стороны. Были получены микропористые мембраны толщины 8—12 μм с цилиндрическими порами и плотностью пор 10^7—10^8 пор/см².

Printre tehnicile care conduc la fabricarea membranelor polimerice microporoase, de mai mulți ani este utilizată bombardarea filmelor polimerice subțiri cu particule nucleare grele (fragmente de fisiune, ioni grei accelerați), urmată de atacul chimic al materialului. Prin acest procedeu se realizează o clasă de filtre, caracterizată prin pori cilindrici cu o distribuție restrînsă a dimensiunilor, care are largi utilizări în procesele de separare prin filtrare fină și ultrafiltrare.

Fabricarea filtrelor prin tehnica radiochimică se bazează pe microdistrugerile locale provocate în polimer de-a lungul traiectoriilor particulelor ionizante [1]. Producerea microdistrugerilor este condiționată de valoarea critică a transferului liniar de energie $\frac{dE}{dx}$, caracteristică pentru fiecare polimer [2]. Deoarece valoarea maximă posibilă a lui $\frac{dE}{dx}$ crește cu creșterea numărului atomic, pentru fiecare substanță există o limită inferioară pentru masa particulei ionizante care poate produce urme. Particulele care produc un transfer liniar de energie inferior valorii critice, nu determină urme developabile.

Pentru evitarea suprapunerilor de pori, fasciculul de particule trebuie colimat astfel ca el să producă urme paralele în filmul polimeric. Se admite ca unghiul de penetrație să aibă abatere față de incidență pînă la 12,5° [3].

Traiectoriile pe care se produc distrugerile în filmele polimerice sînt compuse din specii care conservă grupul terminal al lanțului polimeric și care sînt mult mai reactive decît volumul polimerului, atît datorită activității chimice mai mari, cît și accesibilității mărite [4]. Alegerea developantului variază cu natura chimică a filmului de polimer, concentrația și temperatura la care se lucrează și orientarea suprafeței atacate[5].

Obținerea unei densități mari de pori este limitată de faptul că membrana își pierde rezistența mecanică și devine radioactivă la valori mari ale dozei.

Chim. PAUL VASILESCU, chim. MARIANA STOICA și chim. IULIANA VOIN, ICECHIM — București.
Ing. VASILE GEORGESCU, Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București.
Farm. VALERIA MADOLCIU, Întreprinderea de medicamente — București.
Ing. ISABELA VÎLCOV, Institutul de fizică și inginerie nucleară — București.
Fiz. PETRE NIȚĂ, Întreprinderea de cercetare și producție piese turnate și forjate pentru aviație — București.

Cu toate limitele datorate naturii procesului de fabricaţie, acest tip de filtru se situează printre cele mai apreciate, deoarece geometria exactă a porilor şi distribuţia restrînsă a dimensiunilor diametrelor porilor conduc la procese de separare ideale.

În prezenta lucrare, s-a folosit această tehnică pentru a se obţine membrane microporoase cu diametrul porilor în domeniul 0,1—1,0 μm, pornind de la filme subţiri din policarbonat Oltilon.

Partea experimentală

Procedeul radiochimic comportă trei etape principale de lucru:

1. Bombardarea filmului polimeric cu ioni grei acceleraţi, în scopul formării unor microdistrugeri în polimer de-a lungul traiectoriilor.

2. Expunere la radiaţii U.V., în vederea definitivării microdistrugerilor, prin sensibilizarea speciilor chimice formate în urma scindărilor de lanţ, produse în prima etapă.

3. Hidroliză parţială în soluţii alcaline concentrate, pentru developarea porilor.

Filmul din policarbonat a fost realizat prin tehnica turnării, din soluţii de polimer în clorură de metilen.

Bombardarea filmului s-a făcut în vid, cu un fascicul de ioni grei $^{16}O^{+4}$, la un accelerator de tip tandem. Probele au fost aduse în calea fasciculului cu ajutorul unui mecanism de rulare, care permite o variere a vitezei de rulare în intervalul 2—10 cm/s. Fasciculul a fost baleiat pe toată lăţimea probelor. Energia fasciculului (E) a fost modificată în funcţie de grosimea filmului bombardat. Fluxul de ioni grei a fost variat prin intermediul vitezei de rulare (v) şi a intensităţii fasciculului (I_F).

Expunerea la radiaţii U.V. s-a făcut în prezenţa aerului, cu o lungime de undă de aproximativ 320 nm.

Pentru developarea porilor s-au utilizat soluţii de hidroxid de sodiu 3N—6N, în intervalul de temperatură 50—70°C.

Informaţii asupra proprietăţilor structurale ale membranelor au fost obţinute prin micrografierea acestora cu un microscop electronic cu baleiaj JSM- tip A şi prin metoda presiunii bulei [6]. Din datele de microscopie electronică s-au calculat diametrul mediu al porilor, densitatea de pori, porozitatea. Densitatea de pori reprezintă numărul de pori pe cm² de suprafaţă a membranei şi se notează cu n. Valoarea lui n stabilită prin investigaţii microscopice directe se referă la densitatea de pori observată (n_{obs}) şi nu la cea efectivă (n_{ef}). Porozitatea (V) reprezintă fracţiunea din volumul membranei care nu este ocupată de polimerul substrat. La fel ca şi în cazul lui n, datele de microscopie electronică furnizează o valoare observată (V_{obs}), porozitatea efectivă (V_{ef}) putînd fi obţinută din parametrii funcţionali ai membranelor.

Prin metoda presiunii bulei se pot obţine indicaţii asupra diametrului maxim al porilor şi asupra integrităţii filtrului. Metoda presiunii bulei se bazează pe faptul că lichidul dintr-o membrană saturată este reţinut în tuburile capilare prin tensiunea superficială şi că presiunea minimă necesară pentru a forţa lichidul să iasă din tub este o măsură directă a diametrului maxim al porilor.

Formula de calcul pentru diametrul maxim al porilor este următoarea:

$$d = \frac{4k\sigma \cos\theta}{P}$$

unde:

P este presiunea bulei;
σ — tensiunea superficială;
θ — unghiul de contact;
d — diametrul porilor;
k — factor de corecţie.

Măsurătorile au fost efectuate pe membrane saturate cu alcool etilic.

Rezultate şi discuţii

Pentru cunoaşterea cît mai exactă a parametrilor de bază care determină şi controlează crearea porozităţii, s-a urmărit dependenţa proprietăţilor structurale ale membranelor faţă de mărimea fluxului de ioni grei, timpul de iradiere cu U.V. şi timpul de atac chimic.

S-a constatat că scăderea fluxului de ioni grei pe suprafaţa probelor, realizată prin mărirea vitezei de rulare, determină diminuarea densităţii porilor şi implicit a porozităţii (fig. 1 şi 2).

Urmărind micrografiile unor membrane cu diametrul mediu al porilor $d = 0{,}40$ μm şi densitatea de pori crescătoare (fig. 3—5) se constată că la valori ale lui $n = 1.10^7$—5.10^7 pori/cm², numărul suprapunerilor de pori nu este semnificativ şi în consecinţă, capacitatea de reţinere a filtrului este foarte bună, în timp ce viteza de curgere este scăzută. S-a măsurat, pentru filtre caracterizate prin $n = 4.10^7$ pori/cm² şi $d = 0{,}40$ μm, o viteză iniţială de curgere a apei distilate de 4 cm³/min. cm² de suprafaţă filtrantă, la o presiune de 1 atm.

Performanţele acestui tip de filtru îl recomandă ca ideal pentru utilizarea lui în laboratoarele de cercetare în domeniul citologiei, hematologiei, chemotaxis etc.

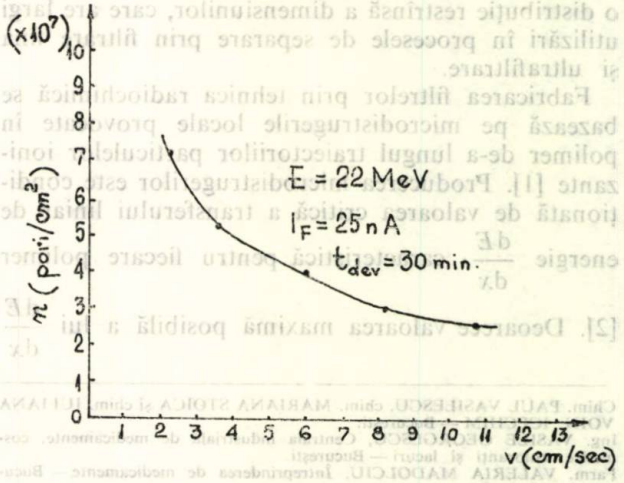


Fig. 1. Variaţia densităţii de pori (n) în funcţie de viteza de rulare a probelor în fascicul (v).

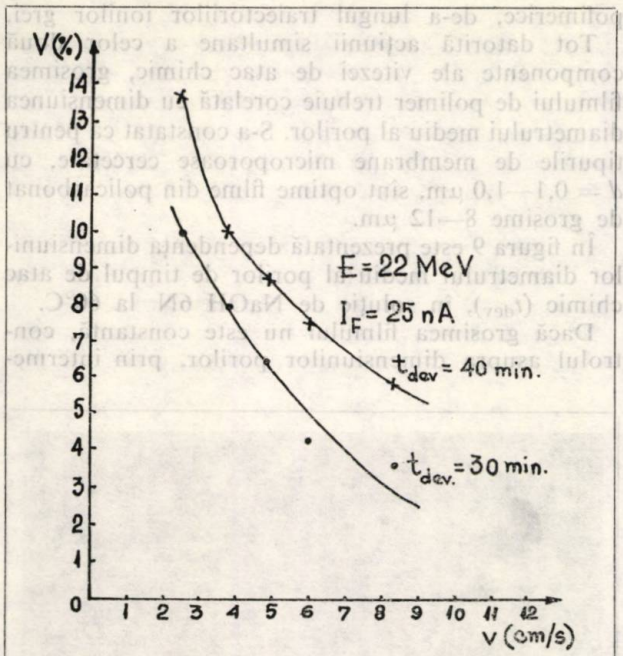


Fig. 2. Variația porozității (V) în funcție de viteza de rulare a probelor în fascicul (v).

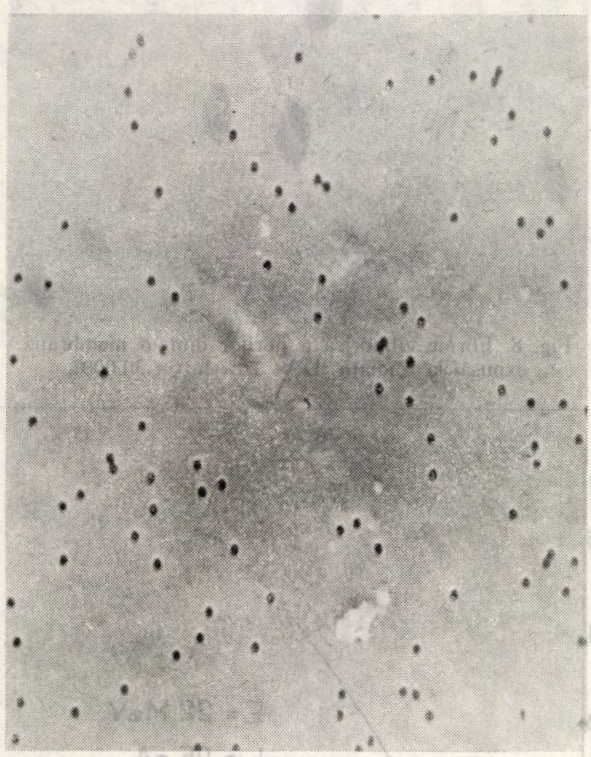


Fig. 3. Micrografia unei membrane caracterizate prin: $d = 0{,}40$ μm; $n \simeq 1.10^7$ pori/cm² (×.3000).

Cînd densitatea atinge valori apropiate de 10^8 pori/cm², se observă apariția suprapunerilor de pori care alterează integritatea filtrului (fig. 5), iar la valori mai mari ale densității, membrana devine friabilă.

Influența radiațiilor U.V. a fost urmărită comparînd probe neiradiate cu probe iradiate la intervale de timp variabile.

Se constată că radiațiile U.V. influențează atît forma porilor, cît și dimensiunea lor. Forma porilor din probele neiradiate sau insuficient expuse la U.V. (3—4 ore) este de două trunchiuri de con unite prin bazele mici, așa cum se observă din micrografiile ambelor fețe (fig. 6 și 7).

Se observă că creșterea timpului de expunere (5—6 ore) favorizează producerea de forme geome-

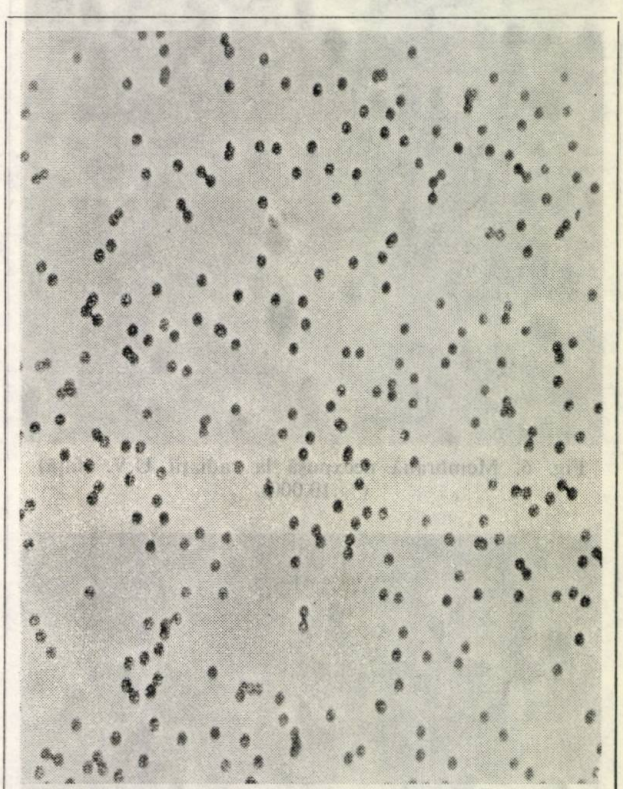


Fig. 4. Micrografia unei membrane caracterizate prin: $d = 0{,}40$ μm; $n \simeq 4.10^7$ pori/cm² (×.3000).

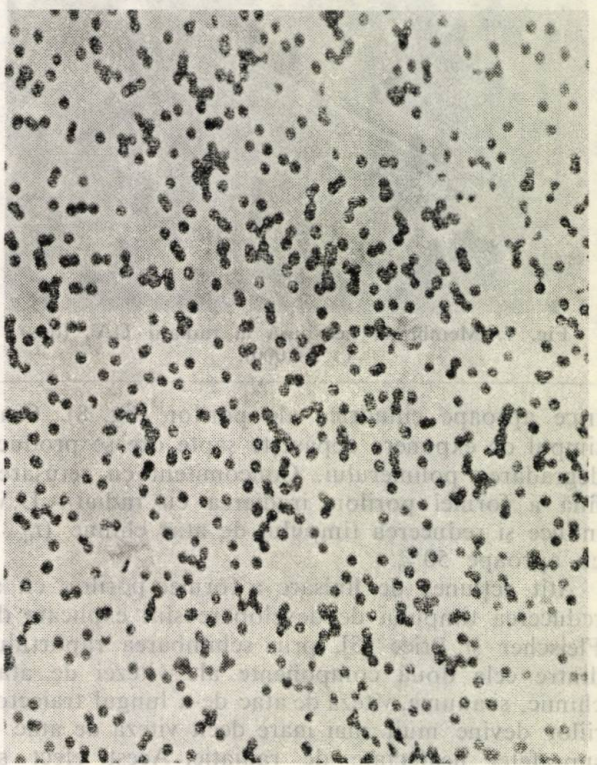


Fig. 5. Micrografia unei membrane caracterizate prin: $d = 0{,}40$ μm; $n \simeq 1.10^8$ pori/cm² (×.3000).

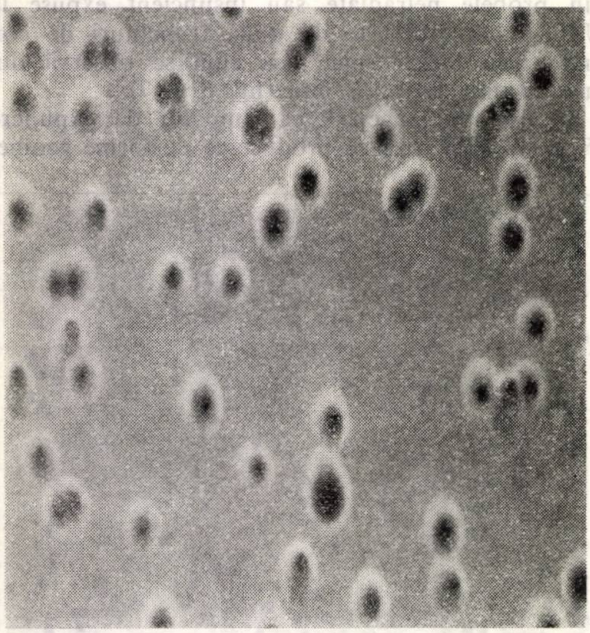


Fig. 6. Membrană neexpusă la radiații U.V. (față) (×.10.000).

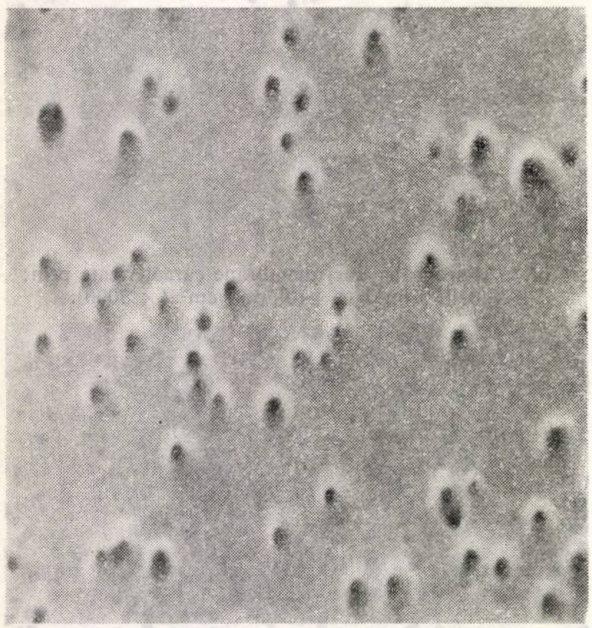


Fig. 7. Membrană neexpusă la radiații U.V. (dos) (×.10.000).

trice aproape cilindrice ale porilor (fig. 8). Cînd timpul de expunere depășește șapte ore se produce degradarea polimerului. Concomitent cu retușarea fină a formei porilor, iradierea cu radiații U.V. induce și reducerea timpului de atac chimic (t_{dev}), cu aproape 50%.

Atît acțiunea de finisare a formei porilor, cît și reducerea timpului de developare sînt explicate de Fleischer și Price [5], prin schimbarea raportului dintre cele două componente ale vitezei de atac chimic, și anume, viteza de atac de-a lungul traiectoriilor devine mult mai mare decît viteza de atac a suprafeței neafectate de radiație. Acest efect se datorează sensibilității crescute la radiații U.V. a speciilor chimice produse prin scindarea lanțurilor polimerice, de-a lungul traiectoriilor ionilor grei.

Tot datorită acțiunii simultane a celor două componente ale vitezei de atac chimic, grosimea filmului de polimer trebuie corelată cu dimensiunea diametrului mediu al porilor. S-a constatat că pentru tipurile de membrane microporoase cercetate, cu $d = 0{,}1—1{,}0$ μm, sînt optime filme din policarbonat de grosime 8—12 μm.

În figura 9 este prezentată dependența dimensiunilor diametrului mediu al porilor de timpul de atac chimic (t_{dev}), în soluție de NaOH 6N la 60°C.

Dacă grosimea filmului nu este constantă, controlul asupra dimensiunilor porilor, prin interme-

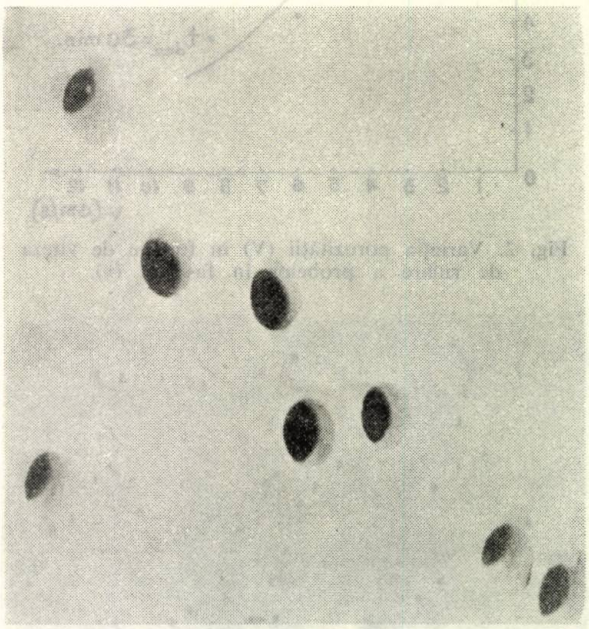


Fig. 8. Forma cilindrică a porilor dintr-o membrană expusă la radiații U.V. 5,5 h (×.30.000).

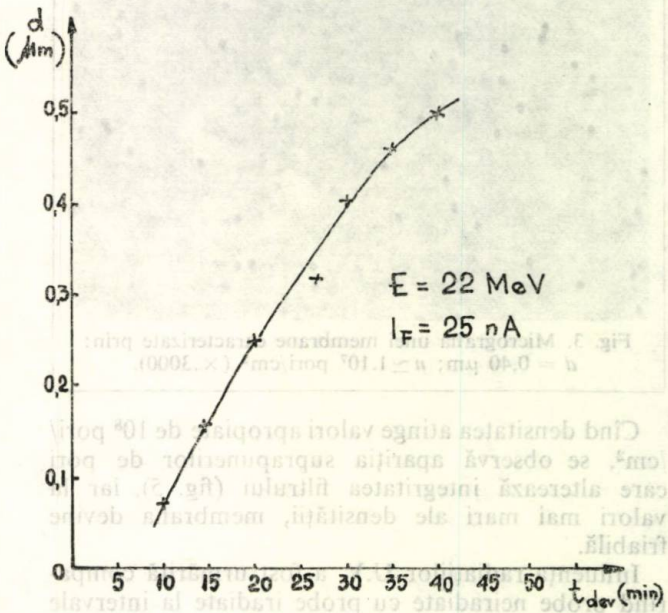


Fig. 9. Dependența dimensiunilor diametrului mediu al porilor de timpul de atac chimic (t_{dev}), în soluție de NaOH, 6 N la 60°C.

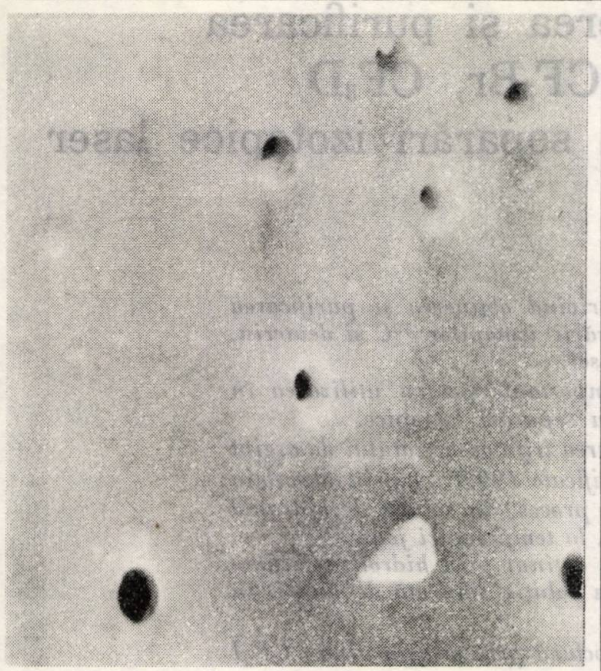


Fig. 10. Micrografia unei membrane de grosime neuniformă (×.10.000).

diul timpului de atac chimic devine ineficient. În acest caz se constată o lărgire a distribuției dimensiunilor diametrelor porilor și chiar apariția unor zone cu pori nestrăpunși (fig. 10).

Concluzii

În această lucrare s-a urmărit elaborarea unui procedeu radiochimic de obținere a membranelor microporoase din policarbonat Oltilon. În principiu, procedeul constă din producerea unor microdistrugeri locale în filme subțiri, prin iradiere cu un fascicul de ioni grei accelerați și radiații U.V. și developarea acestora prin hidroliză parțială în soluții alcaline concentrate.

S-a stabilit dependența proprietăților structurale ale membranelor de parametrii ce caracterizează fasciculul de ioni grei, timpul de expunere la radiații U.V. și timpul de atac chimic.

S-au constatat următoarele:

— densitatea de pori și porozitatea cresc cu mărirea fluxului de ioni, valorile maxime ale acestora fiind limitate de apariția suprapunerilor de pori;

— diametrul porilor este determinat de timpul de atac chimic și crește cu creșterea acestuia. Mărimea diametrului porilor, pentru un film polimeric de grosime dată, este limitată de degradarea acestuia. De grosimea filmului polimeric depinde dimensiunea maximă a diametrului porilor;

— forma porilor este influențată de expunerea la radiații U.V. În cazul unui film de grosime dată, se poate determina un timp optim de expunere la radiații U.V. pentru care forma porilor este cilindrică.

Bibliografie

1. KESTING, R. E., Synthetic Polymeric Membranes, Mc Graw-Hill, New York, 1971, p. 98.
2. FLEISCHER, R., PRICE P. și WALKER R., Ann. Rev. Nucl. Sci., **15**, 1965, p. 1.
3. BUCKLEY, J. C. S., Fitr. Separ., **10**, nr. 2, 1973, p. 190.
4. FLEISCHER, R. și PRICE, P., J. Geophys. Res., 69, 1964, p. 331.
5. FLEISCHER, R. și PRICE, P., Science, **140**, 1963, p. 1221.
6. * * * Catalog Millipore — Filter Test Methods, 1976.

Intrat în redacție: 1. IV. 1982

recenzii

L. DÖHRING și G. GOHLISCH, Grundlagen der organischen Chemie, 4., durchgesehene Auflage. **Bazele chimiei organice**, ediția a patria, revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 352 pag.

Cartea se adresează, ca manual didactic, celor ce trebuie să-și însușească, în facultățile inginerești și în școlile de specialitate, temeinice cunoștințe de chimie organică.

Tipurile de reacții chimice organice au fost adoptate de autori drept criteriu pentru împărțirea pe capitole a conținutului cărții, pentru a deprinde studenții să înțeleagă reacțiile chimice în toată complexitatea condiționării și desfășurării lor și să fie în măsură să aplice legitățile lor generale în conceperea și realizarea proceselor chimice. În capitolele cărții sînt tratate atît aspectele teoretice ale reacțiilor chimice organice, cît și aspectele aplicative exemplificate amplu pe principalele clase de substanțe organice și pe compuși organici deosebit de importanți. Numeroase întrebări recapitulative, e erciții și probleme cuprinse în textul cărții contribuie la activizarea asimilării variatelor cunoștințe din vastul domeniu al chimiei organice.

Conținutul capitolelor: 1. Cunoștințele fundamentale generale ale chimiei organice (reguli de nomenclatură și de scriere a formulelor chimice organice; structură, configurație și izomerie; natura legăturii dintre atomii substanțelor organice; legături intermoleculare; reacțiile chimice organice; relațiile acid-bază în chimia organică); 2. Reacții radicalice (inclusiv reacțiile radicalice dintre hidrocarburi și halogeni, sulfoclorurarea și sulfooxidarea, nitrarea, oxidarea și procesele de cracare); 3. Substituțiile nucleofile și eliminările nucleofile; 4. Adițiile electrofile și adițiile nucleofile la legăturile multiple carbon-carbon; 5. Reacțiile de substituție electrofile și nucleofile în sistemele cu legături aromatice; 6. Reacțiile combinațiilor organice ce conțin grupa carbonilică; 7. Reacțiile altor combinații conținînd legături multiple carbon-heteroatom (nitrili, CO_2 și CS_2, izocianați, cetene, CO); 8. Reacțiile combinațiilor heteroanaloage combinațiilor carbonilice (derivații nitrozo, derivații acizilor sulfonici, derivații nitrici); 9. Sinteza compușilor macromoleculari (prin polimerizare, prin policondensare și prin poliadiție).

Pentru mai buna înțelegere a conținutului teoretic și practic al cărții autorii au adăugat un ultim capitol, în care sînt tratate amplu (în 90 pag.), în 15 subcapitole, principalele clase de substanțe organice și unii compuși organici desosebit de importanți. Fiecare subcapitol începe cu generalități și continuă cu descrierea metodei sau metodelor de obținere, a proprietăților și utilizărilor cîtorva reprezentanți importanți ai clasei și ale unor compuși organici reprezentativi.

Indicații și răspunsuri la întrebările recapitulative, la exercițiile și problemele cuprinse în text, sînt date la sfîrșitul cărții.

Cartea se încheie cu o bibliografie și un amplu index de subiecte (18 pagini).

Abordarea chimiei organice din perspectiva reacțiilor chimice organice oferă studentului posibilitatea însușirii temeinice, critice, a cunoștințelor fundamentale de chimie organică, în măsură să-i stimuleze gîndirea creatoare, iar chimistului și tehnologului de sinteză, posibilitatea de a revedea și a interpreta critic și creator reacțiile chimice organice.

Cartea se distinge prin tratarea metodică, într-un stil deosebit de concis, a cunoștințelor fundamentale de chimie organică, prin selecționarea judicioasă, critică, a numeroaselor date și exemple, prin interpretarea lor atentă, activ critică, și printr-o execuție grafică ireproșabilă.

M. GHERMAN

MARIA CHIRIAC
VICTOR MERCEA
MIHAI ABRUDEAN
DAMIAN AXENTE
ZAHARIA MOLDOVAN

Obținerea și purificarea CF_3I, CF_3Br, CF_3D pentru separări izotopice laser

C.Z. 547.412.122/.126

Sînt prezentate rezultatele obținute privind obținerea și purificarea CF_3I, CF_3Br, CF_3D, necesare separării izotopilor ^{13}C și deuteriu, prin metoda fotodisocierii selective laser.

Aceste molecule prezintă avantaje importante pentru utilizarea în reactoare de fotodisociere laser pentru separări izotopice.

CF_3I și CF_3Br s-au obținut prin tratarea trifluoroacetatului de argint cu iod, respectiv brom și au fost purificate (99,9%) prin absorbția bioxidului de carbon (care rezultă în proces) în soluție de hidroxid de potasiu, urmată de distilări în vid, la temperaturi joase.

Fluoroformul deuterat (CF_3D) a fost obținut prin hidroliza fosfinelor: $(CF_3)_3P$, $(CF_3)_2IP$, CF_3I_2P în soluție saturată de NaOD în D_2O.

Fosfinele au fost sintetizate într-o autoclavă prin reacția dintre CF_3I și fosfor galben la 250°C.

Fluoroformul deuterat a fost purificat (98%) prin distilări repetate în vid la temperatura de —120°C.

Cu ajutorul CF_3I astfel preparat s-a obținut experimental prima separare a izotopului ^{13}C utilizînd un laser cu bioxid de carbon.

CF_3I, CF_3Br and CF_3DR production and purification methods for ^{13}C and deuterium laser isotope separation are reported. CF_3I and CF_3Br were obtained from CF_3COOAg, and iodine and bromine, respectively, and were purified (99,9%) by carbon dioxide adsorbtion in KOH solution and by cyrogenic distillation in vacuum of the product. Deuterated fluoroform (CF_3D) was obtained by phosphines $(CF_3)_2P$, $(CF_3)_2IP$, CF_3I_2P hydrolysis in NaOD saturated solution in D_2O. Phosphines were obtained in a pressure reaction vessel from CF_3I and yellow phosphorus, at 250°C. Deuterated fluoroform was purified (98%) by cryogenic distillation (—120°C) in vacuum. ^{13}C isotope separation was performed using CF_3I prepared this way and a TEA CO_2 laser.

Представлены результаты по получению и очистке CF_3I, CF_3Br, CF_3D применяемых при разделении изотопов ^{13}C и деитерия методом селективной лазерной фотодиссоциации. Эти молекулы имеют существенные преимущества при использовании в реакторах лазерной фотодиссоциации для разделения изотопов. CF_3I и CF_3Br получались обработкой трифторацетата серебра иодом, соответственно, бромом и очищались (99,9%) абсорбцией углекислоты (выделяющейся в процессе) в растворе KOH с последующей дистилляцией под вакуумом при низких температурах. Дейтерированный фтороформ (CF_3D) получался гидролизом фосфинов $(CF_3)_3P$, $(CF_3)_2IP$, CF_3I_2P, в насыщенном растворе NaOD в D_2O. Фосфины синтезировались в автоклаве реакцией между CF_3I и желтым фосфором при 250 °C. Дейтерированный фтороформ очищался (98%) повторной дистилляцией под вакуумом при — 120°C. С помощью таким образом полученного CF_3I впервые экспериментально добились разделения изотопа ^{13}C с помощью лазера на углекислоте.

Cele mai recente studii privind separarea izotopilor carbonului (C^{13}, C^{12}) și ai hidrogenului (D, H) (apa grea) prin metoda fotoexcitării selective laser folosesc moleculele CF_3I, CF_3Br, respectiv CF_3D, care prezintă avantaje importante față de moleculele altor compuși [1 — 7].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute privind obținerea și purificarea acestor substanțe: CF_3I, CF_3Br și CF_3D.

Pentru obținerea CF_3I s-a utilizat metoda [8], care se bazează pe reacția:

$$CF_3COOAg + I_2 \longrightarrow CF_3I + CO_2 + AgI \quad (1)$$

Trifluoroacetatul de argint a fost preparat prin acțiunea oxidului umed de argint asupra acidului trifluoroacetic.

Chim. MARIA CHIRIAC, prof. dr. doc. VICTOR MERCEA, ing. MIHAI ABRUDEAN, dr. chim. DAMIAN AXENTE și fiz. ZAHARIA MOLDOVAN, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară — Cluj-Napoca.

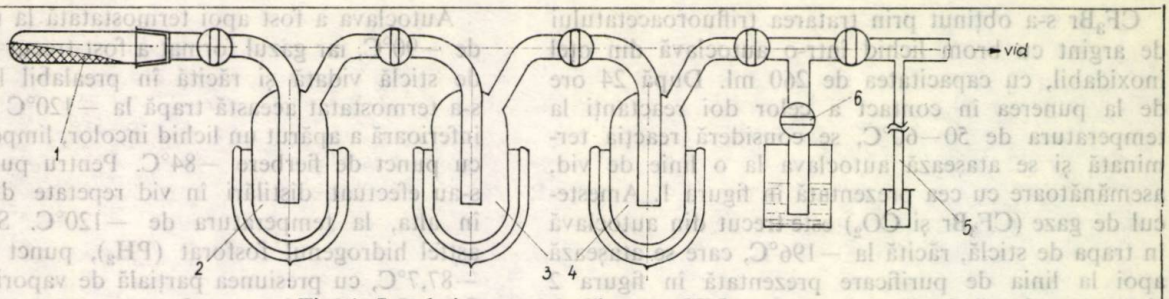


Fig. 1. Instalație pentru producerea CF_3I.
1 — tub de reacție; *2* — trapă răcită cu gheață; *3*—*4* — trape răcite cu zăpadă carbonică și alcool etilic; *5* — manometru cu Hg; *6* — robinet.

CF_3Br a fost obținut prin reacția dintre trifluoroacetatul de argint și brom [9]:

$$CF_3COOAg + Br_2 \longrightarrow CF_3Br + CO_2 + AgBr \quad (2)$$

Fluoroformul deuterat (CF_3D) a fost preparat conform metodei [10], plecînd de la CF_3I:

$$CF_3I + P \longrightarrow (CF_3)_3P$$
$$(CF_3)_2IP + \xrightarrow[NaOD]{D_2O} CF_3D \quad (3)$$
$$CF_3I_2P$$

Rezultate și discuții

CF_3I s-a obținut utilizînd instalația de sticlă pyrex prezentată schematic în figura 1.

În tubul de reacție *1* (fig. 1) cu lungimea de 250 mm și diametrul interior de 25 mm, se introduce un amestec de 25 g trifluoroacetat de argint și 25 g iod, bine amestecate prin mojarare. Se încălzește treptat tubul de reacție cu un bec de gaz, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 80 — 90°C, astfel încît să se poată controla reacția (1) cu degajare de CF_3I și CO_2.

Vaporii de iod ce se produc în același timp sînt reținuți în trapa *2*, răcită cu un amestec de gheață și sare. În trapele *3*, *4*, răcite la —74°C, cu un amestec de gheață carbonică și alcool etilic, este reținut CF_3I (punct de fierbere —22,5°C) lichid.

Inițial se videază întreaga instalație, apoi se pornește încălzirea; cînd presiunea din instalație atinge cea atmosferică, se deschide robinetul *6*, și bioxidul de carbon este eliminat în atmosferă prin barbotare în vasul cu apă. În felul acesta se controlează mersul reacției. Bioxidul de carbon care părăsește instalația conține CF_3I cu o presiune parțială de circa 50 mm Hg [10], corespunzătoare temperaturii de —74°C.

Degajarea CF_3I și CO_2 s-a făcut cît mai lent posibil (90 min), pentru ca prinderea compusului în trapele *3*, *4* să se facă cantitativ, existînd pericolul ca acesta să fie antrenat de curentul de bioxid de carbon, atunci cînd reacția scapă de sub control.

CF_3I este reținut în cea mai mare parte în trapa *3*, sub forma unui lichid incolor, cînd nu este impurificat cu iod, sau roșietic, cînd este impur. Pentru purificarea compusului de bioxid de carbon și urme de iod s-a procedat în felul următor: trapa *3* cu cele două robinete închise a fost atașată la instalația de purificare (fig. 2). S-a termostatat această trapă la —40°C, unde presiunea parțială de vapori a CF_3I este de circa 336 mm Hg și s-a trecut prin instalație un curent de heliu, care antrenează vaporii de CF_3I și îi trece prin două vase spălătoare (*2*, *3* fig. 2), care conțin soluție de hidroxid de potasiu și prin adsorberul *4* cu pastile de hidroxid de potasiu, pentru uscarea gazului. Amestecul gazos de CF_3I purificat și heliu este trecut prin trapa *5* răcită la —196°C cu azot lichid, unde CF_3I este reținut sub formă de cristale albe, iar heliul părăsește instalația. Cînd întreaga cantitate de CF_3I din trapa *1*, a fost astfel purificată, la robinetul 6 se atașează o butelie de oțel inoxidabil, cu o capacitate de 0,5 l, pentru gaze sub presiune, legată la o linie de vid. Se trece CF_3I în butelie, prin răcirea acesteia la —196°C și încălzirea trapei *5* la temperatura camerei. Se videază butelia la presiunea de 10^{-2} mm Hg, apoi se încălzește la temperatura camerei, se răcește din nou la —196°C și se videază. Prin repetarea acestor operații de 2—3 ori s-a obținut CF_3I cu puritatea de 99,9%, conținutul de bioxid de carbon fiind sub 0,07%. Analiza chimică a compusului a fost efectuată cu spectrometrul de masă MAT 311. Randamentul de obținere a CF_3I de înaltă puritate a fost de 80—85%.

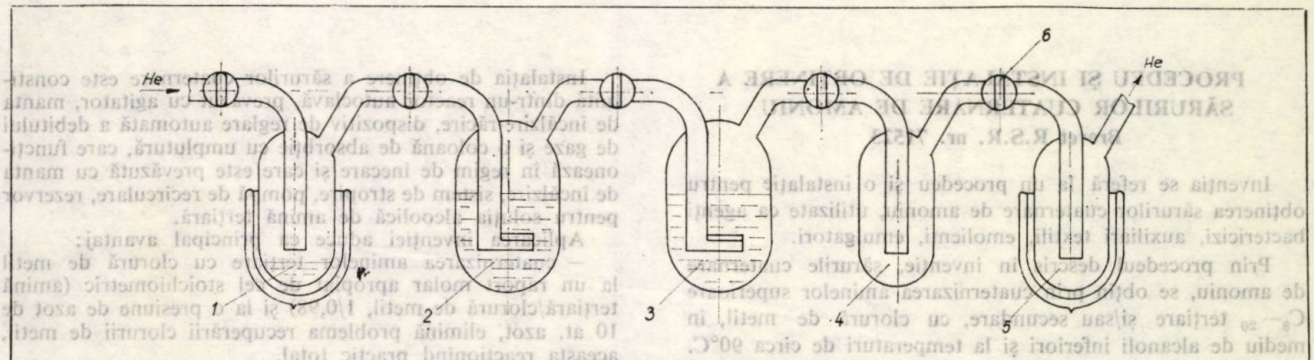


Fig. 2. Instalație pentru purificarea CF_3I:
1 — trapă cu CF_3I; *2*,*3* vase spălătoare cu soluție KOH; *4* — absorber cu pastile de KOH; *5* — trapă răcită cu azot lichid.

CF_3Br s-a obţinut prin tratarea trifluoroacetatului de argint cu brom lichid într-o autoclavă din oţel inoxidabil, cu capacitatea de 260 ml. După 24 ore de la punerea în contact a celor doi reactanţi la temperatura de 50—60°C, se consideră reacţia terminată şi se ataşează autoclava la o linie de vid, asemănătoare cu cea prezentată în figura 1. Amestecul de gaze (CF_3Br şi CO_2) este trecut din autoclavă în trapa de sticlă, răcită la —196°C, care se ataşează apoi la linia de purificare prezentată în figura 2 şi se procedează după cum s-a descris pentru eliminarea bioxidului de carbon şi a urmelor de brom şi pentru uscarea compusului. În final, CF_3Br este prins într-o butelie de oţel inoxidabil pentru gaze sub presiune, răcită la azot lichid şi se procedează la o nouă purificare, în acelaşi mod ca şi pentru CF_3I.

Analiza chimică a fost efectuată la spectrometrul de masă, obţinîndu-se pentru produsul purificat o concentraţie de 99,8%, randamentul de obţinerea fiind de 80%.

Pentru obţinerea fluoroformului deuterat, într-o autoclavă din oţel inoxidabil cu capacitatea de 60 ml, s-au introdus, sub curent de heliu, 0,7 g fosfor galben şi 200 cm^3 CF_3I, preparat anterior, care reprezintă un exces de circa 15%, faţă de cantitatea stoichiometrică necesară, pentru a evita rămînerea fosforului nereacţionat. Autoclava este păstrată timp de 36 ore, la 250°C, într-un termostat cu ulei, cînd are loc formarea fosfinelor (*3*). După 36 ore autoclava este termostatată la —80°C şi vidată, pentru a elimina CF_3I nereacţionat. Apoi vasul de reacţie a fost răcit la —196°C şi s-au introdus 3 ml soluţie NaOD în D_2O (99% deuteriu), saturată la 20°C, cu ajutorul unei seringi, evitîndu-se pătrunderea aerului. Are loc hidroliza fosfinelor cu formarea de fluoroform deuterat (CF_3D), timp de 24 ore, la temperatura camerei.

Autoclava a fost apoi termostatată la temperatura de —90°C, iar gazul format a fost trecut într-o trapă de sticlă vidată şi răcită în prealabil la —196°C; s-a termostatat această trapă la —120°C şi la partea inferioară a apărut un lichid incolor, limpede (CF_3D), cu punct de fierbere —84°C. Pentru purificarea lui s-au efectuat distilări în vid repetate dintr-o trapă în alta, la temperatura de —120°C. S-a eliminat astfel hidrogenul fosforat (PH_3), punct de fierbere —87,7°C, cu presiunea parţială de vapori superioară fluoroformului deuterat la temperatura de —120°C. S-a obţinut un compus cu o puritate de 98% şi o concentraţie izotopică de 98% deuteriu, impuritatea majoră (1%) fiind CF_3I nereacţionat. Fluoroformul deuterat se păstrează în butelie sub presiune sau în ampule de sticlă speciale, la presiunea atmosferică.

CF_3I astfel preparat şi purificat a fost utilizat în primele experienţe de separare a izotopului ^{13}C, utilizînd un laser cu bioxid de carbon de construcţie proprie.

Bibliografie

1. BITTENSON, S. şi HOUSTON, P. L., J. Chem. Phys. **67**, 1977, p. 4819.
2. DROUIN, M., GAUTHIER, M., PILON, R., HACKETT, P. A. şi WILLIS, C. Chem. Phys. Lett **60**, nr. 1978. p. 16.
3. GAUTHIER, M., HACKETT, P. A. şi WILLIS, C., Chem. Physics **45**, nr. 1980, p. 39.
4. FÜSS, W. şi SCHMID, W. E., Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. **83**, 1979, p. 1148.
5. ABDUŞELIŞVILI, G. I., AVATKOV O. N., AKRIUŞCENKO, V. I., BAGRATAŞVILI, V. N., BAHTADZE, A. B., VEŢKO, V. M., DOLJIKOV, V. S., ESADZE, G. G., ESADZE, V. S., LETOKOV, V. S. RIAHOV, E. A., TKESELAŞVILI G. I. Pisma J. Teor. Fiz. **5**, 1979, p. 849.
6. MARLING, J. B., HERMAN, I. P., J. Chem. Phys. **72**, nr. 1980, p. 5603.
7. HERMAN, I. P., MARLING, J. B., J. Chem. Phys. **72**, nr. 1980, p. 516.
8. HENNE, A. L. şi FINNEGAN, W. G., J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 3806.
9. HASZELDINE, R. N., J. Chem. Soc. 1951, p. 584.
10. POLO, S. R., WILSON, M. K., J. Chem Phys. **21**, 1953, p. 1129.
11. BANKS, A. A., EMELEUS, H. I., HASZELDINE, R. N., KERRIGAN, V., J. Chem. Soc. 1948, p. 2188.

Intrat în redacţie: 17. VI. 1981

brevet

PROCEDEU ŞI INSTALAŢIE DE OBŢINERE A SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU

Brevet R.S.R. nr. 71523

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie pentru obţinerea sărurilor cuaternare de amoniu, utilizate ca agenţi bactericizi, auxiliari textili, emolienţi, emulgatori.

Prin procedeul descris în invenţie, sărurile cuaternare de amoniu, se obţin prin cuaternizarea aminelor superioare C_{8-20} terţiare şi/sau secundare, cu clorură de metil, în mediu de alcanoli inferiori şi la temperaturi de circa 90°C. Reacţia are loc la un raport molar de amină/clorură de metil, de 1/0,98— 1,2 şi presiuni de 5— 10 at., realizate prin introducerea unui gaz inert (azot).

Instalaţia de obţinere a sărurilor cuaternare este constituită dintr-un reactor autoclavă, prevăzut cu agitator, manta de încălzire-răcire, dispozitiv de reglare automată a debitului de gaze şi o coloană de absorbţie cu umplutură, care funcţionează în regim de înecare şi care este prevăzută cu manta de încălzire, sistem de stropire, pompă de recirculare, rezervor pentru soluţia alcoolică de amină terţiară.

Aplicarea invenţiei aduce ca principal avantaj:

— cuaternizarea aminelor terţiare cu clorură de metil la un raport molar apropiat de cel stoichiometric (amină terţiară/clorură de metil, 1/0,98) şi la o presiune de azot de 10 at. azot, elimină problema recuperării clorurii de metil, aceasta reacţionînd practic total.

Dosar nr. 91837 Int. Cl²: CO7C 87/22
Data înregistrării: 14.10.1977 Titular: Intreprinderea de
Data publicării: 28.03.1981 detergenţi, Timişoara

NICULAE I. IONESCU
DOMNINA POPESCU
VASILE GOȘA
DUMITRU OANCEA

Combustia explozivă a sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot

C.Z. 662.612.22

Combustia explozivă a sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot a fost caracterizată printr-o serie de parametri specifici: limita inferioară de explozie (LIE), presiunile minime de explozie (PME), energia critică de inițiere a exploziei și creșterea de presiune în cursul exploziei. Conținutul în azot al amestecurilor studiate influențează valorile acestor parametri.

The explosive combustion of the vynil-acetylene-oxygen-nitrogen system was characterized by several specific parameters such as: the lower explosion limit, (LEL), the minimum explosion pressures (MEP), the critical ignition energy and the pressure rise during the explosion. The nitrogen content of the studied mixture influences the values of these parameters.

Взрывное горение системы винилацетилен-кислород-азот было изучено посредством ряда специфических параметров: низжий предел взрыва, (НЦВ) минимальные давлени взрыва (МДВ) критическая энергия инициирования взрыва и рост давления во время взрыва. Содержание азота в изученных смесях влияет на значение этих параметров.

Interesul pentru studiul sistemelor gazoase care pot conduce la reacții nestaționare de combustie explozivă decurge din necesitatea asigurării condițiilor de securitate la producerea și utilizarea acestora în instalații industriale sau de laborator.

Din acest punct de vedere s-a manifestat în ultimii ani un larg interes pentru studiul comportării explozive a derivaților acetilenei. Aceste hidrocarburi nesaturate intervin ca produse secundare atît în procesul de obținere a acetilenei, cît și în procesele ce utilizează acetilena. Printre aceste produse se numără și vinilacetilena.

În completarea cercetărilor referitoare la sistemul vinilacetilenă-aer [1—6], în lucrarea de față se urmăresc unele caracteristici ale comportării explozive a sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot.

Partea experimentală

Combustia explozivă a vinilacetilenei a fost caracterizată prin următorii parametri care prezintă interes pentru capacitatea de a preveni explozia unui amestec gazos și de a proteja o instalație contra efectelor unei explozii:

a) limita inferioară de explozie (LIE), respectiv cea mai mică concentrație de vinilacetilenă pentru care amestecul vinilacetilenă-oxigen-azot mai explodează, la o anumită presiune;

b) presiunea minimă de explozie (PME), respectiv cea mai mică presiune la care un amestec vinilacetilenă-oxigen-azot de concentrație dată mai poate exploda;

c) energia critică de inițiere a exploziei, respectiv energia minimă care trebuie furnizată amestecului vinilacetilenă-oxigen-azot pentru ca aceasta să explodeze, în condiții determinate de presiune și concentrație;

d) creșterea de presiune care are loc în cursul exploziei.

Determinările experimentale au fost efectuate într-o instalație de laborator, din sticlă, care permite măsurarea parametrilor menționați cu o precizie satisfăcătoare. Schema bloc a instalației este redată în figura 1.

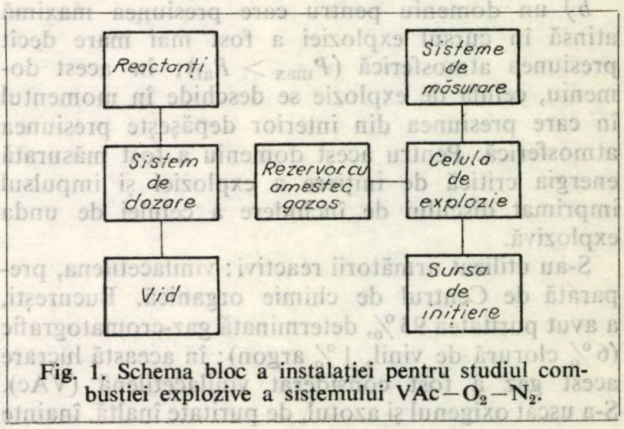


Fig. 1. Schema bloc a instalației pentru studiul combustiei explozive a sistemului $VAc-O_2-N_2$.

Dr. chim. NICULAE IONESCU, chim. DOMNINA POPESCU și fiz. VASILE GOȘA — ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.
Dr. chim. DUMITRU OANCEA — Institutul politehinc București. Facultatea de tehnologie chimică.

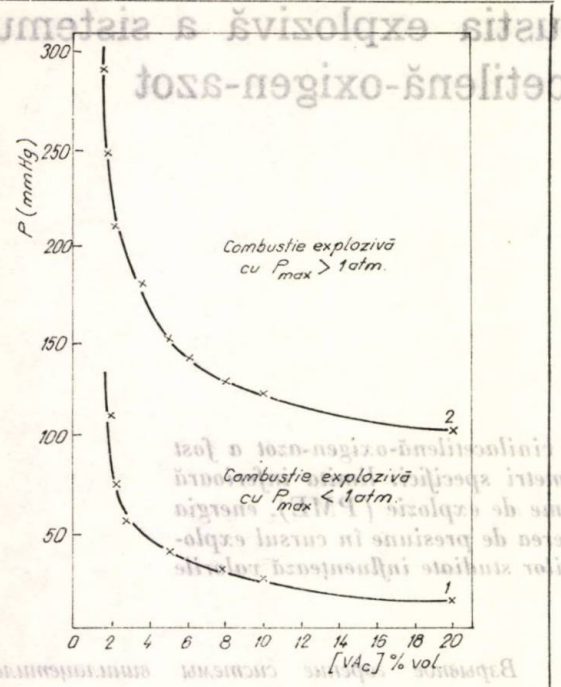


Fig. 2. Diagrama domeniului de combustie explozivă a sistemului VAc—O_2.

Amănunte privind construcţia instalaţiei şi modul de lucru au fost date într-o lucrare anterioară [6].

Iniţierea exploziei s-a făcut cu un filament încălzit din fir de Ni—Cr ($r \doteq 130\ \Omega/m$; $\Phi = 0{,}1$ mm şi $l = 200$ mm), alimentat la o tensiune constantă furnizată de o sursă stabilizată.

Determinările s-au efectuat la temperatura ambiantă şi la presiuni iniţiale subatmosferice ale amestecului gazos.

Au fost considerate explozive acele amestecuri pentru care flacăra apărută în jurul filamentului s-a propagat în întregul volum al celulei.

Construcţia celulei de explozie [6] a permis delimitarea, pentru fiecare din amestecurile studiate, a două domenii de combustie explozivă:

a) un domeniu pentru care presiunea maximă atinsă în cursul exploziei a fost mai mică decît presiunea atmosferică ($P_{max} < P_{at}$); în acest domeniu celula de explozie rămîne închisă în tot cursul experimentului, combustia explozivă avînd loc la volum constant;

b) un domeniu pentru care presiunea maximă atinsă în cursul exploziei a fost mai mare decît presiunea atmosferică ($P_{max} > P_{at}$); în acest domeniu, celula de explozie se deschide în momentul în care presiunea din interior depăşeşte presiunea atmosferică. Pentru acest domeniu a fost măsurată energia critică de iniţiere a exploziei şi impulsul imprimat discului de închidere a celulei de unda explozivă.

S-au utilizat următorii reactivi: vinilacetilena, preparată de Centrul de chimie organică. Bucureşti, a avut puritatea 93%, determinată gaz-cromatografic (6% clorură de vinil, 1% argon); în această lucrare acest gaz a fost considerat vinilacetilenă (VAc). S-a uscat oxigenul şi azotul, de puritate înaltă, înainte de introducerea în amestec, într-un tren de uscare compus din H_2SO_4(c), NaOH(granule), P_2O_5 pe vată de sticlă şi site moleculare 5Å.

Rezultate şi discuţii

Într-o primă etapă a fost urmărită combustia explozivă a vinilacetilenei în oxigen, în intervalul de concentraţii 0 . . . 20% VAc.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 2 care redă diagrama domeniului de combustie explozivă pentru amestecurile studiate în coordonate presiune iniţială — concentraţie de VAc.

Au fost efectuate două tipuri de experienţe:

a) experienţe în care s-a determinat, pentru diferite concentraţii de VAc în oxigen, presiunea minimă de explozie. Reprezentînd aceste presiuni în funcţie de concentraţia VAc s-a obţinut curba 1 din figura 2;

b) experienţe efectuate, pentru fiecare amestec în parte, la presiuni iniţiale succesiv descrescătoare, determinîndu-se acea valoare a presiunii iniţiale pentru care presiunea maximă atinsă în cursul exploziei egalează presiunea atmosferică. Reprezentînd aceste presiuni în funcţie de concentraţia VAc s-a obţinut curba 2 din figura 2.

Pentru concentraţiile mici de VAc (sub 2% vol.), curbele *1* şi *2* au o alură rapid ascendentă care permite, prin extrapolare la presiunea atmosferică, stabilirea valorii limitei inferioare de explozie a VAc în oxigen: 1,5% vol. VAc; acest rezultat este în concordanţă cu datele din literatură [3, 5, 7]. Se remarcă totodată că limita inferioară de explozie a VAc în O_2 este foarte apropiată de limita inferioară de explozie a VAc în aer: 1,6% vol. [6], ceea ce indică faptul că prezenţa azotului influenţează puţin această limită.

Odată cu creşterea concentraţiei VAc peste valoarea limitei inferioare de explozie presiunile minime de explozie scad rapid (curba 1), astfel încît, pentru un amestec cu 20% VAc, PME este de 15 mmHg. Flacăra are o culoare caracteristic albastră, iar presiunea finală din celulă, măsurată după explozie

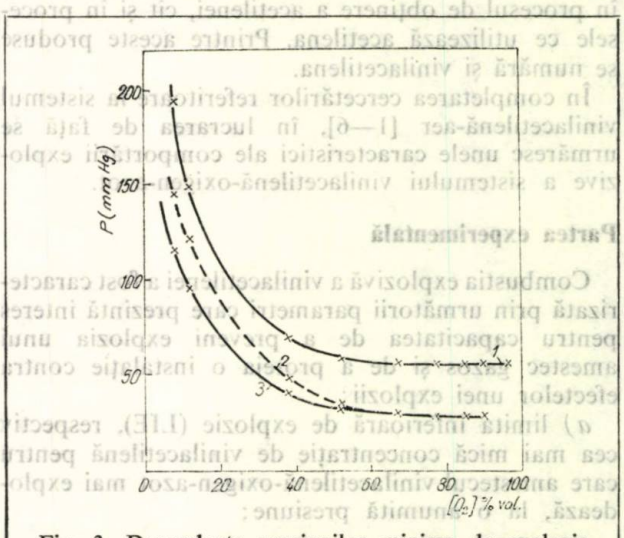


Fig. 3. Dependenţa presiunilor minime de explozie de concentraţia O_2 în amestecul VAc—O_2—N_2: *1* — 2,9%; *2* — 8,1%; *3* — 10,2% vol. VAc.

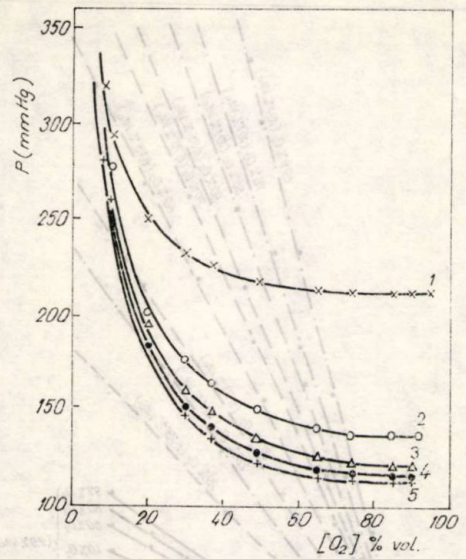


Fig. 4. Variația presiunilor inițiale pentru care $P_{max} > 1$ atm. în funcție de concentrația O_2 în amestecul $VAc-O_2-N_2$:

1—(×—×—×)—2,9%; *2*—(O—O—O)—5,2%; *3*—(△—△—△)—6,8%; *4*—(●—●—●)—8,0%; *5*—(+—+—+)—10,0% vol. VAc.

și restabilirea echilibrului termic, este mai scăzută decît presiunea inițială.

Curba „2'' prezintă, la creșterea concentrației VAc, o alură asemănătoare curbei „1''. Ținînd seama de semnificația acestei curbe rezultă că, pe măsura creșterii conținutului în vinilacetilenă, explozia amestecurilor $VAc-O_2$ conduce la creșteri însemnate ale presiunii; acest fapt, corelat cu valorile scăzute ale PME, indică periculozitatea fenomenului exploziv în acest sistem.

În continuare s-a urmărit influența adaosurilor asupra caracteristicilor reacției explozive dintre vinilacetilenă și oxigen. Dintre gazele des folosite ca diluant pentru un amestec exploziv hidrocarbură—oxigen, gaze ce nu intervin în mecanismul reacției de combustie, s-a studiat, din motive practice, azotul. Au fost cercetate amestecuri $VAc-O_2-N_2$ pentru care concentrația VAc a variat între 2,9 și 10% vol.; pentru fiecare concentrație de VAc, concentrația oxigenului și implicit a azotului a variat între 0 . . .90% vol.

Rezultatele obținute privitor la influența azotului asupra valorilor PME sînt prezentate în figura 3.

Se observă o dependență puternică a PME de concentrația de azot din sistem, pentru amestecurile cu un conținut de azot de peste 50%. Aceste valori cresc odată cu creșterea conținutului de azot, iar creșterea este cu atît mai pronunțată cu cît concentrația VAc în sistem este mai mică. Pentru amestecurile conținînd mai puțin de 50% N_2, PME devin practic independente de concentrația acestuia. Totodată, se remarcă faptul că, pentru sistemele cu conținut mai mare de VAc(8—10%), PME este practic aceeași (circa 30 mm Hg), valoare mai mare decît în cazul sistemelor corespunzătoare $VAc-O_2$, unde este numai 15 mmHg.

A fost studiată, de asemenea, influența azotului asupra valorilor presiunilor inițiale pentru care presiunea maximă atinsă în cursul exploziei egalează presiunea atmosferică. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 4.

Se observă că limita domeniului pentru care $P_{max} > 1$ atm este o funcție a conținutului în oxigen al amestecului (implicit și a gazului diluat — azotul), la concentrație constantă de VAc. Cu cît concentrația de azot din sistem este mai mare, cu atît alura curbelor pare să devină exponențială, indicînd totodată și concentrația minimă de oxigen la care sistemul $VAc-O_2-N_2$ mai explodează, la o concentrație dată de VAc. Astfel, pentru 2,9% VAc concentrația minimă de O_2 este în jur de 6%, respectiv de 4% O_2 pentru 10% VAc. Concentrația Vac influențează puțin concentrația minimă de oxigen la care sistemul mai explodează.

De asemenea, din figura 5 se observă că limitele domeniului pentru care $P_{max} > 1$ atm scad cu creșterea concentrației de VAc, cu atît mai mult cu cît sistemul conține mai puțin azot. Acest fapt indică efectul flegmatizant al azotului care ridică limitele domeniului pentru care $P_{max} > 1$ atm în comparație cu sistemul $VAc-O_2$ prezentat în figura 2. Totodată, devine evidentă contribuția din ce în ce mai mică a oxigenului asupra acestor limite; peste concentrația de 60—70% O_2 în sistem, curbele corespunzătoare concentrațiilor de 80 și 90% O_2 sînt, în limita erorilor experimentale, identice.

Un alt parametru care poate fi utilizat pentru caracterizarea exploziei unui amestec gazos este energia critică de inițiere a exploziei (E_{cr}).

La inițierea exploziei cu un filament încălzit, energia critică de inițiere reprezintă suma a trei termeni:

a) energia absorbită de filament în cursul încălzirii, care depinde de natura firului; *b)* energia pierdută prin conducție în suporții filamentului, care depinde de construcția sursei de inițiere și

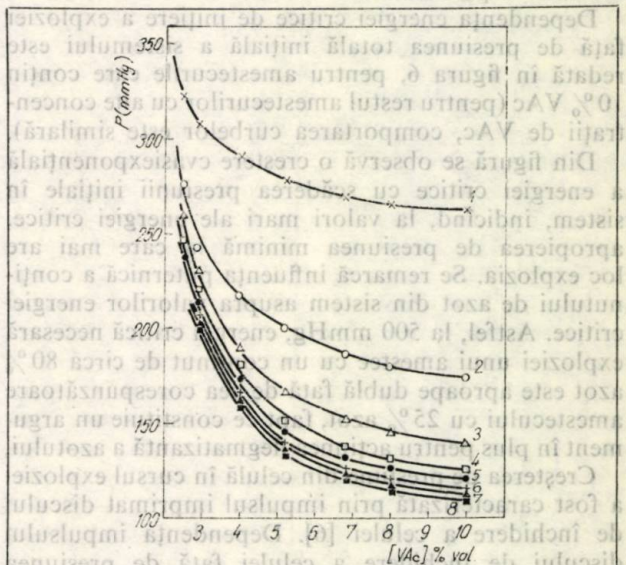


Fig. 5. Variația presiunilor inițiale pentru care $P_{max} > 1$ atm în funcție de concentrația VAc în amestecul $VAc-O_2-N_2$:

1—(×—×—×) 10%; *2*—(O—O—O)—20%; *3*—(△—△—△)—30%; *4*—(□—□—□)—40%; *5*—(●—●—●)—50%; *6*—(+—+—+)—60%; *7*—(▲—▲—▲)—70%; *8*—(■—■—■)—80%, 90% vol. O_2.

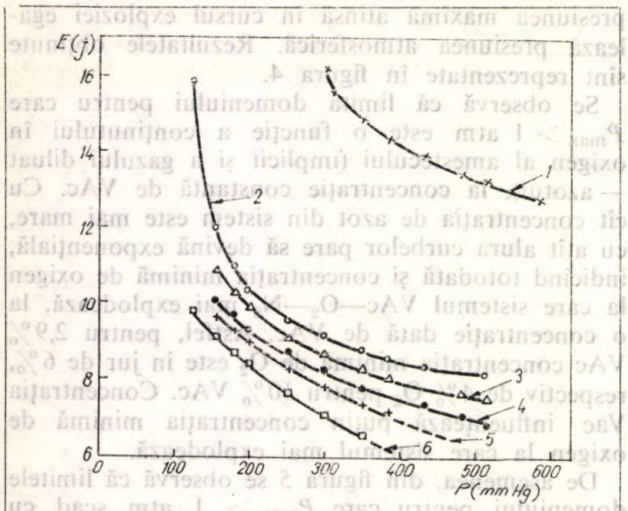


Fig. 6. Dependența energiei critice de inițiere a exploziei de presiunea inițială în sistemul VAc—O_2—N_2: *1* — (×—×—×) —10,2%; *2* — (O—O—O) —35,1%; *3* — (^—^—^) —49,9%; *4* — (●—●—●) —64,9%; *5* — (+—+—+) —75,0%; *6* — (□—□—□) —89,9% vol. O_2.

c) energia disipată de filament în amestecul exploziv prin conducție, convecție și radiație, care depinde atît de natura și geometria filamentului, cît și de geometria celulei (această energie este de fapt importantă pentru inițierea exploziei). Ca atare valorile obținute cu diferite surse de inițiere și celule de explozie nu pot fi concordante între ele. Din acest motiv, valorile E_{cr} determinate în această lucrare sînt relevante doar pentru compararea amestecurilor VAc—O_2—N_2 aflate la diverse presiuni inițiale sau diferite concentrații.

Energia critică de inițiere a exploziei a fost calculată așa cum s-a arătat într-o altă lucrare [6] pe baza caracteristicilor electrice ale filamentului încălzit și pe baza timpului de încălzire a filamentului măsurat experimental.

Dependența energiei critice de inițiere a exploziei față de presiunea totală inițială a sistemului este redată în figura 6, pentru amestecurile care conțin 10% VAc (pentru restul amestecurilor cu alte concentrații de VAc, comportarea curbelor este similară).

Din figură se observă o creștere cvasiexponențială a energiei critice cu scăderea presiunii inițiale în sistem, indicînd, la valori mari ale energiei critice, apropierea de presiunea minimă la care mai are loc explozia. Se remarcă influența puternică a conținutului de azot din sistem asupra valorilor energiei critice. Astfel, la 500 mmHg, energia critică necesară exploziei unui amestec cu un conținut de circa 80% azot este aproape dublă față de cea corespunzătoare amestecului cu 25% azot, fapt ce constituie un argument în plus pentru acțiunea flegmatizantă a azotului.

Creșterea de presiune din celulă în cursul exploziei a fost caracterizată prin impulsul imprimat discului de închidere a celulei [6]. Dependența impulsului discului de închidere a celulei față de presiunea inițială, pentru diferite amestecuri VAc—O_2—N_2 este reprezentată în figura 7.

Se remarcă creșterea liniară a impulsului cu presiunea, într-un domeniu dat de presiuni inițiale.

Pentru diferite presiuni inițiale, valorile impulsului depind sensibil de concentrația VAc și O_2 (implicit

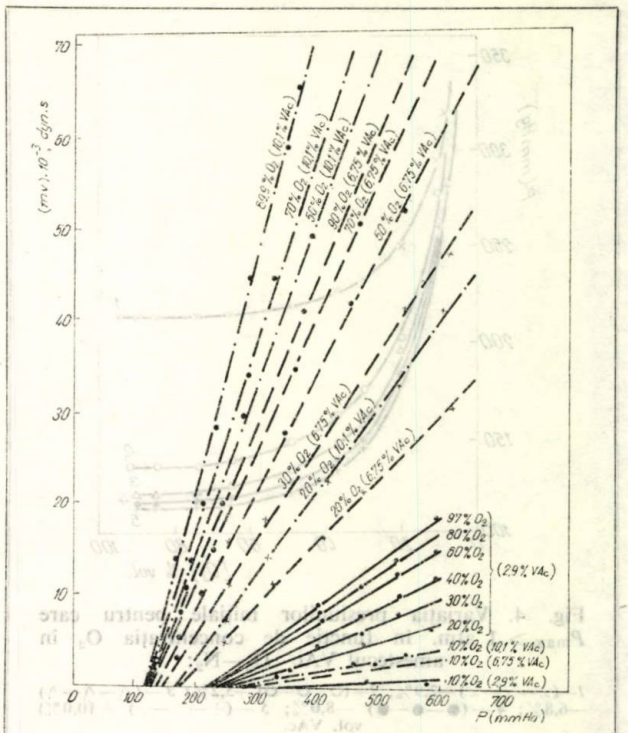


Fig. 7. Dependența impulsului imprimat discului de închidere a celulei de presiunea inițială în sistemul VAc—O_2—N_2.

și de concentrația N_2). Parametrul cel mai reprezentativ în acest sens este panta dreptelor impuls-presiune: $\frac{d(mv)}{dp}$. La concentrație constantă de VAc valorile pantei cresc odată cu creșterea conținutului de oxigen, respectiv cu scăderea conținutului de azot. Atunci cînd azotul este în exces față de oxigen această creștere este foarte rapidă; la concentrații mici de N_2 creșterea valorilor pantei este mult mai mică, observîndu-se o tendință de stabilizare cu atît mai accentuată cu cît concentrația de VAc este mai mică. La concentrație constantă de O_2 (respectiv N_2) valorile pantei cresc la creșterea concentrației de VAc. Față de sistemul VAc—O_2 se observă o scădere generală atît a valorilor impulsului, cît și a valorilor pantelor dreptelor impuls—presiune, odată cu creșterea conținutului de azot.

În urma experimentărilor efectuate se poate trage concluzia că azotul funcționează ca un diluant în sistemul VAc—O_2—N_2. Determinările de LIE, PME, energie critică de inițiere a exploziei și creștere de presiune în cursul exploziei ilustrează totodată faptul că amestecul exploziv vinilacetilenă—oxigen—azot prezintă un mare grad de periculozitate.

Bibliografie

1. IKEGAMI, T., Rev. Phys. Chem. Japan, 32, 1963, p. 13.
2. MUȘII, R., GLIKIN, M., Vestn. Techn. i Ekon. Inform. Naucinih Issled., 1963, p. 28.
3. MUȘII, R., MOȘCOVICI, F., J. Vses. Him. Obșcestv, 12, 1967, p. 318.
4. MUȘII, R., J. Prikl. Himii, 41, 1968, p. 15.
5. KITAGAWA, T., KITAGAWA, C., NISHIMURA, T., Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1974, p. 1570.
6. SCHUSTER, R. H., IONESCU, N. I., POPESCU, D. și OANCEA, D., Rev. Roumaine Chim., 24, 1979, p. 531.
7. ANDREEVA, N., KURȘEVA, L. și MOȘKOVICI, F., Dokl. Vses. Konf. Him. Ațetilena 4-th, 3, 1972, p. 385.

Intrat în redacție: 11. III. 1981.

CAROLINA HAGIU
CONSTANTIN CALISTRU

Modelarea procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic. II

C.Z. 661.635.213

Datele experimentale privind cercetarea cineticii procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic prezentate într-o lucrare anterioară [3] s-au prelucrat în scopul verificării modelelor matematice prin două metode: metoda influenței specifice a factorilor cinetici și metoda diferențială și integrală. Se stabilește că procesul de amonizare este descris cantitativ de modelul macrocinetic transfer acid fosforic prin faza lichidă pentru $0 < \eta_A < 1$ *și transfer* $NH_4H_2PO_4$ *prin faza lichidă pentru* $1 < \eta_A < 2$.

Experimental data on the kinetics of the process of ammonia neutralization of phosphoric acid solutions were applied to verify the mathematical models by means of the specific influence of kinetic factors and of the differential and integral methods. The process is quantitatively described by the macrokinetic models of phosphoric $0 < \eta_A < 1$ *and monoammonium phosphate transfer through liquid phase for* $1 < \eta_A < 2$, *respectively.*

Экспериментальные данные по кинетике процесса аммонизации растворов фосфорной кислоты, приведенные в одной предыдущей работе (3), обрабатывались с целью проверки математических моделей двумя методами: метод специфического влияния кинетических факторов и дифференциальный и интегральный метод. Установлено, что процесс аммонизации описывается количественно макрокинетической моделью передачи фосфорной кислоты через жидкую фазу при $0 < \eta_A < 1$ *и передачи* $NH_4H_2PO_4$ *через жидкую фазу при* $1 < \eta_A < 2$

Preocupările actuale și de perspectivă în industria îngrășămintelor complexe N—P—K se axează pe perfecționarea procedeelor existente și elaborarea de noi sortimente de îngrășăminte și procedee de obținere a acestora. Cunoașterea metodelor de descriere cantitativă a procesului de amonizare a soluțiilor de acid fosforic — proces principal în tehnologia de obținere a îngrășămintelor complexe — oferă posibilitatea controlului și conducerii științifice a procesului la scară industrială și a stabilirii căilor de operare a reactoarelor în scopul reducerii consumului specific de masă și energie, al creșterii productivității, al obținerii produselor de calitate. În acest scop, într-o lucrare anterioară [2] s-au elaborat modelele matematice de bilanț de masă, care s-au verificat pe baza datelor experimentale și s-a stabilit o metodă de control al evoluției procesului de amonizare; de asemenea, pe baza teoriei mecanismului macrocinetic [1], s-au stabilit modelele matematice ale procesului global de amonizare, cînd acesta se desfășoară ca proces tip dizolvare — reacție, cu grade de amonizare variind între 0 și 2, și s-au efectuat cercetări experimentale asupra cineticii procesului de amonizare [3].

* Nota I a apărut în Rev. Chimie, **33**, nr. 10, 1982.

Dr. ing. CAROLINA HAGIU, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

În această lucrare se prelucrează datele experimentale privind cinetica procesului de amonizare prin două metode distincte, în scopul stabilirii influenței specifice a factorilor cinetici asupra vitezei globale a procesului și al verificării modelelor matematice stabilite anterior.

1. Rezultate experimentale

Studiul experimental al cineticii procesului de amonizare a fost efectuat în condiții care să permită evidențierea influenței temperaturii, a compoziției chimice și fazice a masei de reacție inițiale și a condițiilor hidrodinamice asupra vitezei procesului global. S-a utilizat un reactor cilindric din oțel inoxidabil *1* termostatat *2* (fig. 1), prevăzut cu barbotor de amoniac cu un singur orificiu *3*, care poate fi schimbat în funcție de cerințele experimentării, și cu un agitator cu corp de agitare sub formă de elice *4;* sistemul de antrenare și transmitere a mișcării este astfel conceput [2] încît permite modificarea turației agitatorului între 0 și 240 rot/min. Reactorul este prevăzut cu termometru de control *5*, ștuțuri de alimentare cu acid fosforic *6* și de evacuare a fazei gazoase *7* și ștuț pentru preluarea probelor *8*.

Parametrii variați în cursul experimentării sînt temperatura (T), compoziția chimică a fazei lichide

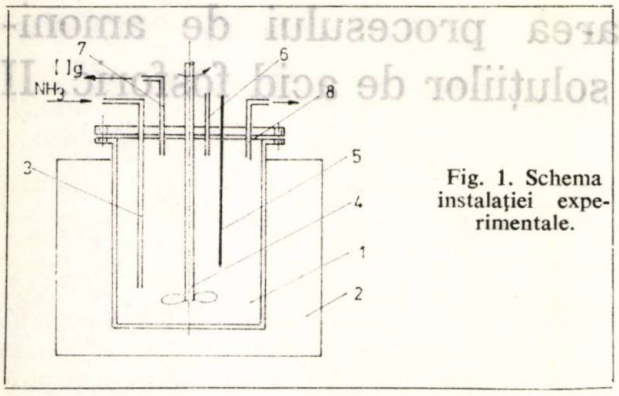


Fig. 1. Schema instalației experimentale.

inițiale ($\bar{x}^0_{H_3PO_4}$), debitul de amoniac ($V^0_{NH_3}$), respectiv raportul fazelor ($m^0_{[l]}/m^0_{[g]}$), diametrul orificiului de barbotare (d_0) și turația agitatorului (n). Domeniul de variație a parametrilor s-a ales astfel încît să se asigure desfășurarea procesului după modelele macrocinetice de transfer și transformare, valorile parametrilor fiind prezentate în tabelul 1.

Rezultatele experimentale, prelucrate sub forma diagramelor cinetice, care dau variația concentrației acidului fosforic, fosfatului monoamoniacal și fosfatului diamoniacal în timp ($\bar{x}_{Ai} - \tau$), sînt prezentate în lucrări anterioare [3, 4].

Tabelul 1

DOMENIUL DE VARIAȚIE A PARAMETRILOR ÎN CERCETAREA EXPERIMENTALĂ

Parametrul	Valori numerice
Temperatura, °C	42; 60; 80
Concentrația soluțiilor inițiale de acid fosforic ($\bar{x}^0_{H_3PO_4}$), fracții de masă	0,2063; 0,3060; 0,4025
Debitul de amoniac ($V^0_{\tau NH_3}$), l/h	150; 190; 235
Diametrul orificiului de barbotare (d_0), x10³m	2,5; 5; 7,5
Turația agitatorului (n), rot/min	0; 60; 120; 240

Pe baza acestor date și utilizînd relațiile de calcul al gradelor de transformare $\eta_{H_3PO_4}$, η_{FM} și η_A [2] se construiesc diagramele cinetice $\eta - \tau$ prezentate în figurile 2–5.

Din forma diagramelor cinetice se constată că modificarea temperaturii între 42 și 80°C nu influențează semnificativ asupra procesului, în timp ce variația concentrației inițiale a acidului fosforic și a raportului fazelor determină modificări esențiale ale gradului de transformare. La timp de staționare constant, creșterea turației agitatorului între 0 și 240 rot/min determină creșterea gradului de transformare, mai pronunțat la valori mari ale acestuia ($\eta_A > 1$) și mai lent pentru $\eta_A < 1$. De asemenea, creșterea diametrului orificiului de barbotare determină, la același timp de staționare, o ușoară creștere a gradului de transformare.

2. Interpretarea rezultatelor experimentale

Pentru cercetarea influenței specifice a factorilor cinetici s-a utilizat metoda secțiunilor orizontale [5–7] pe diagramele cinetice $\eta - \tau$. Cu ajutorul

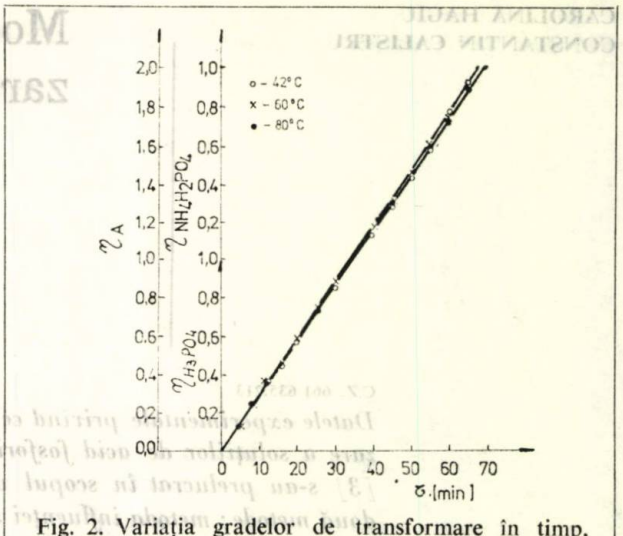


Fig. 2. Variația gradelor de transformare în timp, funcție de temperatură, la: $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}3060$, $n = 60$ rot/min, $d_0 = 5.10^{-3}$ m, $V^0_{\tau NH_3} = 150$ l/h.

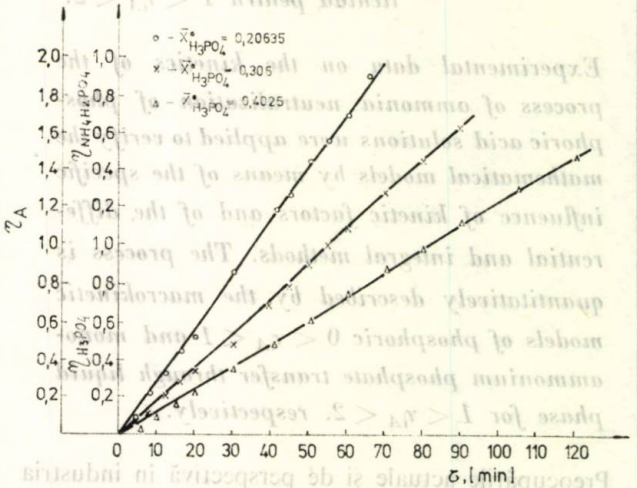


Fig. 3. Variația gradelor de transformare în timp, funcție de concentrația acidului fosforic, la: $t = 80$°C, $V^0_{\tau NH_3} = 150$ l/h, $n = 60$ rot/min, $d_0 = 5.10^{-3}$m.

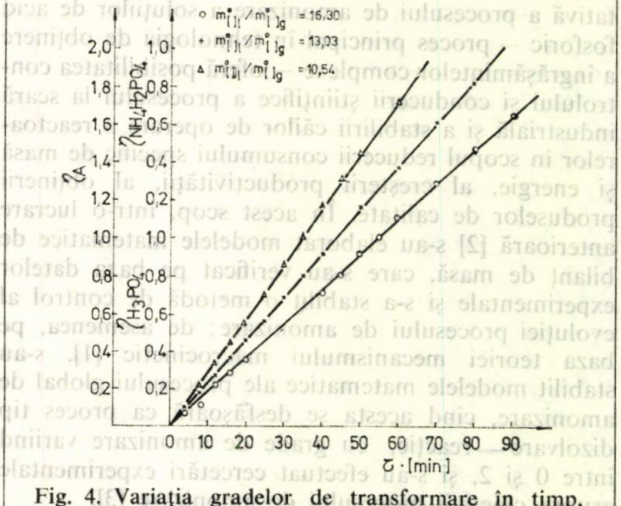


Fig. 4. Variația gradelor de transformare în timp, funcție de compoziția fazică a masei de reacție, pentru: $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}3060$, $t = 80$°C, $n = 60$ rot/min, $d_0 = 5.10^{-3}$m.

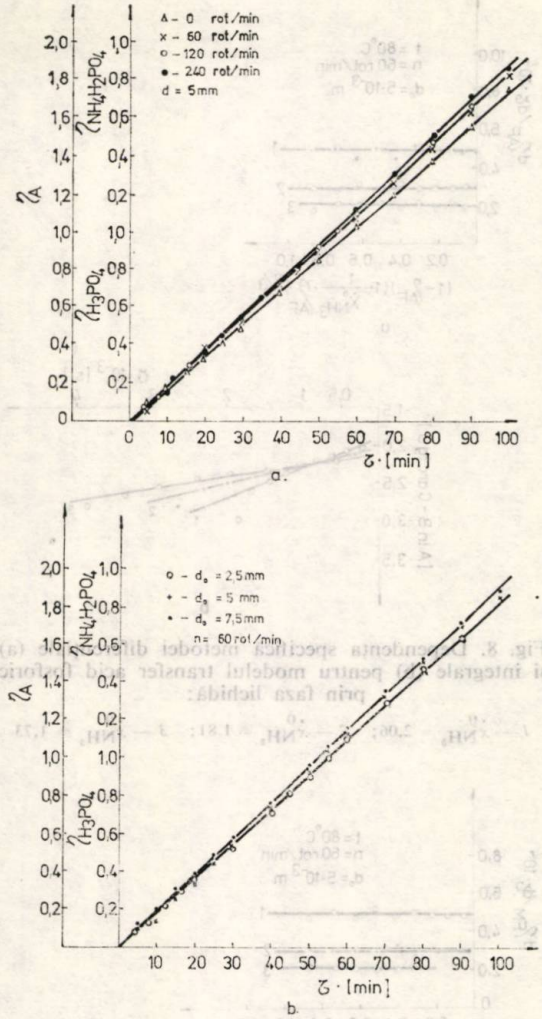


Fig. 5. Variația gradului de transformare în timp funcție de turația agitatorului (a) și de diametrul orificiului de barbotare (b), pentru: $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}3060$, $V^0_{\tau NH_3} = 150$ 1/h, t = 80°C.

reprezentărilor grafice ale datelor în diagramele $\lg 1/\tau - 1/T$ se determină valorile energiei de activare; pe această bază se poate aprecia dacă viteza procesului global este determinată de un proces de transformare sau de un proces de transfer. Rezultatele obținute prin această metodă au fost comparate cu cele obținute prin metoda diferențială și integrală de prelucrare a datelor experimentale [8], astfel încît în stabilirea modelelor macrocinetice după care se desfășoară procesul se ține cont, simultan, de concluziile obținute prin ambele căi de cercetare. Utilizarea simultană a ambelor metode conduce la concluzii ferme în interpretarea rezultatelor experimentale.

Pentru stabilirea influenței specifice a temperaturii, pe diagramele cinetice din figura 2 s-au trasat o serie de drepte $\eta = \text{cSt.}$ și s-au determinat perechile de valori $\frac{1}{\tau} - t$ pentru fiecare valoare a gradului de transformare; presupunînd că valorile $\frac{1}{\tau}$ sînt proporționale cu constanta vitezei de reacție K, se reprezintă grafic dependența $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ (fig. 6), și din pantele dreptelor se calculează energia aparentă de activare.

Din analiza datelor prezentate în figura 6 se constată că în intervalul de variație a parametrilor luat în considerație dependența $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ este reprezentată prin drepte, ceea ce presupune existența unui singur mecanism macrocinetic. Valorile mici obținute pentru energia aparentă de activare indică, conform datelor din literatură [6, 7], desfășurarea procesului după un model macrocinetic de transfer al acidului fosforic sau fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă către suprafața bulei de gaz.

Pentru clarificarea mecanismului procesului de amonizare, rezultatele experimentale s-au interpretat după modelele matematice stabilite într-o lucrare anterioară [3], utilizînd metodele diferențială și integrală [8].

Ecuațiile diferențiale și integrale ale modelelor matematice cele mai probabile în procesul de amonizare a soluțiilor de acid fosforic sînt prezentate în tabelul 1 [3].

Rezultatele experimentale prezentate sub forma curbelor cinetice $\eta - \tau$ se prelucrează și se reprezintă grafic în coordonatele caracteristice fiecărui model, pentru a evidenția dependența specifică metodelor diferențială și integrală de prelucrare a acestora.

Pentru verificarea modelului matematic dizolvare amoniac se iau în considerație ecuațiile acestui model sub formă diferențială:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = K_1 \cdot \left(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta\right)^{2/3}$$

și integrală:

$$\tau = \frac{1}{K_1} \cdot \left(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta\right)^{1/3}$$

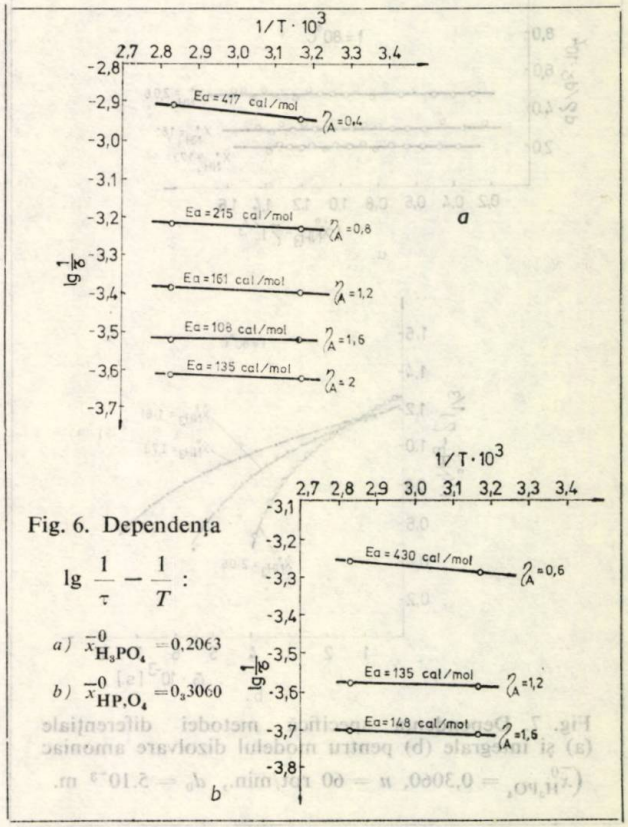


Fig. 6. Dependența $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$:

a) $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}2063$

b) $\bar{x}^0_{HP_2O_4} = 0{,}3060$

stabilite într-o lucrare anterioară [3]. În aceste ecuații, η este $\eta_{H_3PO_4}$, respectiv η_{FM} pentru fiecare din cele două trepte de amonizare, iar K_1 se exprimă prin ecuațiile prezentate în tabelul 1 [13].

Prin intermediul datelor cinetice experimentale (fig. 4) se calculează mărimile necesare și se transpun grafic în coordonatele specifice $\frac{d\eta}{d\tau} - (\dot{x}^0_{NH_3} - \eta)^{2/3}$, respectiv $(\dot{x}^0_{NH_3} - \eta)^{1/3} - \tau$, rezultatele fiind prezentate în figura 7.

Rezultatele prezentate în figura 7 demonstrează că pentru domeniul de variație a parametrilor luat în considerație modelul dizolvare amoniac nu se verifică; aceasta corespunde cu concluziile obținute prin cercetarea influenței specifice a temperaturii, energia aparentă de activare avînd valori foarte mici (100—500 cal/mol).

Pentru verificarea modelului de transfer al acidului fosforic prin faza lichidă se iau în considerație ecuațiile diferențială și integrală ale modelului matematic, stabilite într-o lucrare anterioară [3]. Cu ajutorul datelor experimentale din figura 3 se calculează mărimile necesare și se reprezintă grafic în coordonatele specifice metodei diferențiale:

$$\frac{d\eta_{AF}}{d\tau} - (1 - \eta_{AF})\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{AF}\right)^{2/3}$$

și integrale:

$$(A \ln B - C \operatorname{arctg} D) - \tau$$

de prelucrare a datelor experimentale. Rezultatele sînt prezentate în figura 8.

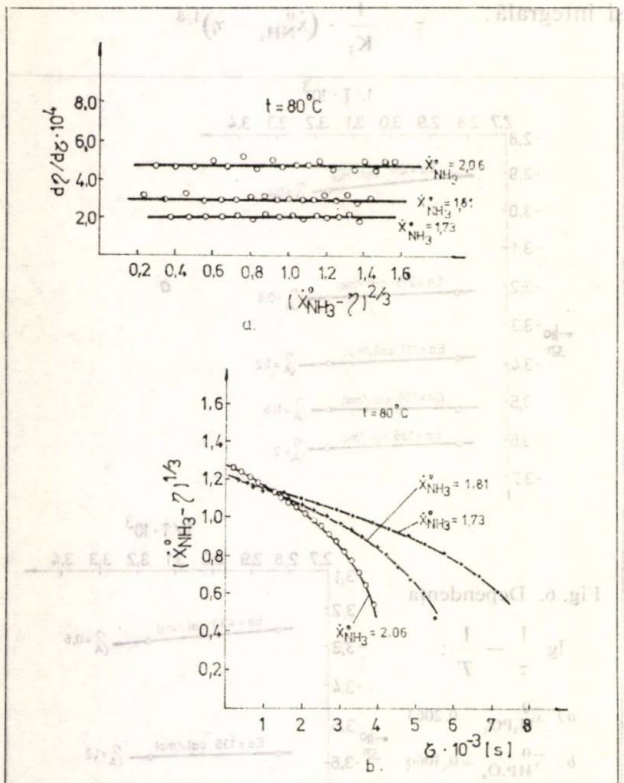


Fig. 7. Dependența specifică metodei diferențiale (a) și integrale (b) pentru modelul dizolvare amoniac ($\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}3060$, $n = 60$ rot/min., $d_0 = 5.10^{-3}$ m.

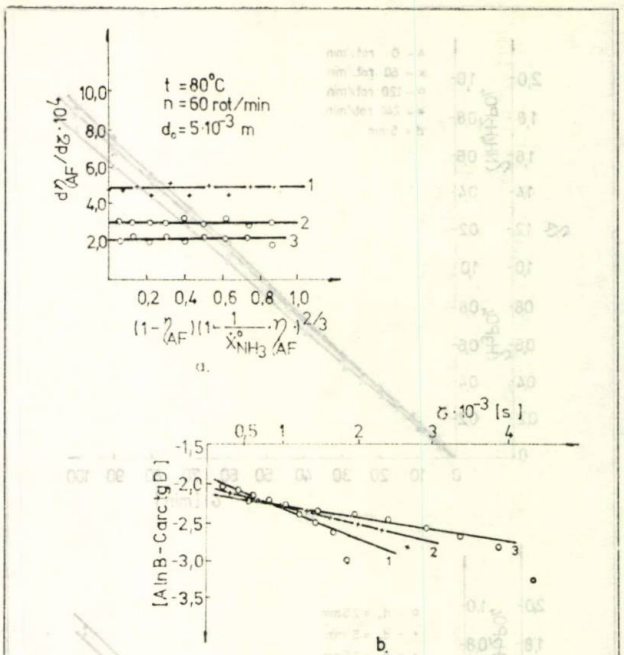


Fig. 8. Dependența specifică metodei diferențiale (a) și integrale (b) pentru modelul transfer acid fosforic prin faza lichidă:

$1 - \dot{x}^0_{NH_3} = 2{,}06$; $2 - \dot{x}^0_{NH_3} = 1{,}81$; $3 - \dot{x}^0_{NH_3} = 1{,}73$

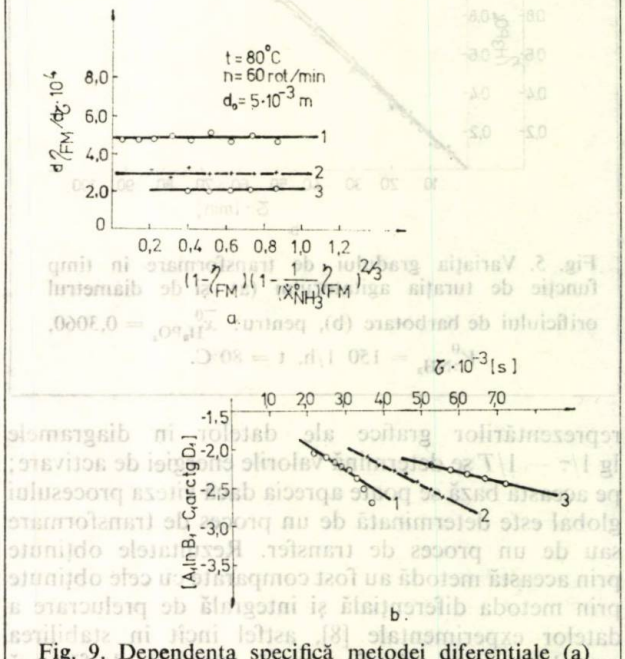


Fig. 9. Dependența specifică metodei diferențiale (a) și integrale (b) pentru modelul transfer fosfat monoamoniacal prin faza lichidă:

$1 - \dot{x}^0_{NH_3} = 2{,}06$; $2 - \dot{x}^0_{NH_3} = 1{,}81$; $3 - \dot{x}^0_{NH_3} = 1{,}73$

Printr-o metodă similară, luîndu-se în considerație ecuațiile modelului matematic bazat pe transferul fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă prezentate în tabelul 1 [3] și rezultatele experimentale din figura 3, se calculează mărimile necesare și se reprezintă grafic în figura 9, în coordonatele specifice metodei diferențiale:

$$\frac{d\eta_{FM}}{d\tau} - (1 - \eta_{FM})\left(1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1} \cdot \eta_{FM}\right)^{2/3}$$

şi integrale:

$$(A_1 \ln B_1 - C_1 \operatorname{arctg} D_1) - \tau$$

de prelucrare a datelor experimentale.

Analiza dependenţelor din figurile 8 şi 9 indică o bună verificare a modelelor macrocinetice de transfer prin faza lichidă.

Prin compararea rezultatelor obţinute prin cele două metode de prelucrare a datelor experimentale se stabileşte că procesul de amonizare a soluţiilor de acid fosforic este descris cantitativ de transferul acidului fosforic prin faza lichidă pentru $0 < \eta_A < 1$ şi de transferul fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă pentru $1 < \eta_A < 2$. Aceasta oferă posibilitatea perfecţionării procesului de amonizare prin intensificarea proceselor de transfer prin faza lichidă, ceea ce se poate realiza prin creşterea turbulenţei (creşterea turaţiei agitatorului) şi suprafeţei de contact gaz-lichid (modificarea dimensiunilor orificiului de barbotare).

Concluzii

Se prelucrează datele experimentale privind cinetica procesului de amonizare prin metoda influenţei specifice a factorilor cinetici şi prin intermediul modelelor matematice stabilite anterior [3].

În intervalul de variaţie a parametrilor studiaţi, procesul este descris de un singur model macrocinetic, valorile mici ale energiei aparente de activare indicînd desfăşurarea procesului după un model macrocinetic de transfer al acidului fosforic sau fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă.

Temperatura nu influenţează semnificativ asupra vitezei procesului global, în timp ce modificarea compoziţiei chimice şi fazice a masei de reacţie şi a condiţiilor hidrodinamice determină modificarea acesteia.

Se stabileşte că procesul de amonizare este descris cantitativ de transferul acidului fosforic prin faza lichidă pentru prima treaptă, cînd $0 < \eta_A < 1$ şi de transferul fosfatului monoamoniacal prin faza lichidă pentru treapta a doua, cînd $1 < \eta_A < 2$.

Notaţii

AF	— acid fosforic
d_o	— diametrul orificiului de barbotare, m.
FM	— fosfat monoamoniacal
K	— constanta vitezei de reacţie
m	— masă, kg
n	— turaţia agitatorului, rot/min
T	— temperatura, K
t	— temperatura, °C
$V\tau$	— debit, 1/h
$\bar{x}_{Ai}$	— fracţia de masă a componentului A_i
$\dot{x}^0_{NH_3}$	$= n^0_{NH_3}/n^0_{H_3PO_4} = n^0_{NH_3}/n^0_{NH_4H_2PO_4} = (\dot{x}^0_{NH_3})_1$
η_{Ai}	— grad de transformare a componentului A_i
η_A	— grad de amonizare
τ	— timp de staţionare, min.
o	— iniţial
fără indice	— final
[]	— indice de fază
l, g	— lichid, gaz

Semnificaţia mărimilor din figurile 8 şi 9:

$$A = A_1 = \frac{1}{3\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)^2}}$$

$$B = \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{AF}} - \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{AF}\right)^2} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{AF}\right)} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}}$$

$$B_1 = \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1} \cdot \eta_{FM}} - \sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1}}}{\sqrt{\sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1} \cdot \eta_{FM}\right)^2} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1}\right)\left(1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1} \cdot \eta_{FM}\right)} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1}}}}$$

$$C = C_1 = \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}\right)^2}}$$

$$D = \frac{2\sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}} \cdot \eta_{AF}} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{1}{\dot{x}^0_{NH_3}}}}$$

$$D_1 = \frac{2\sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1} \cdot \eta_{FM}} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1}}}{\sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{1}{(\dot{x}^0_{NH_3})_1}}}$$

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C. Ind. Chem. Belge, T 32, 1967, p. 409.
2. HAGIU, C. şi CALISTRU, C. Rev. Chim., 32, nr. 4, 1981, p. 352.
3. HAGIU C. şi CALISTRU C. Rev. Chimie 33, nr. 10, 1982, p. 839.
4. HAGIU C. Teză de doctorat, Institutul politehnic Iaşi, 1980.
5. CALISTRU, C. ş.a. Buletinul institutului politehnic Iaşi, 1963, tom IX (XIII) fasc. 1—2, p. 155.
6. PRODAN, E.A. şi PAVLICENKO, M.M. Gheterogheniie himiceskie reacţii, Minsk, 1965.
7. KAMENEŢKII, F. Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetike, Izd. Nauka, Moscova, 1967.
8. LEVENSPIEL, O. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.

Intrat în redacţie: 23. XII. 1980

MIHAI BELCU
ALEXANDRU ISOPESCU
EUGEN PINCOVSCHI

Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene

I. Stabilirea modelului matematic

C.Z. 66.023.23 : 66.097.13

Prin utilizarea unei metode bazată pe derivarea numerică şi făcînd apel la conceptul „drumului optim" s-au determinat condiţiile de optimizare şi algoritmul de calcul al reactoarelor adiabatice. Se ilustrează procesul de căutare a regimului optim pentru un reactor de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid.

Using a method based on the numerical derivation and the concept of the "optimum pathway" the paper determines the optimization conditions and the calculus algorithm for the adiabatic reactors. The process of searching the optimum regime of a reactor for SO_2 to SO_3 oxidation is illustrated.

С помощью метода, основанного на численном выведении производной и на понятии « оптимального пути » были разработаны условия оптимизаций и алгоритм расчёта адиабатных реакторов. Иллюстрируется налаживание оптимального режима в реакторе окисления двуокиси серы в трехокись.

Reactoarele catalitice adiabatice sînt utilaje de mare capacitate utilizate în diverse procese, cum sînt sinteza amoniacului, conversia bioxidului de sulf, conversia oxidului de carbon etc. Pentru mărirea productivităţii şi a gradului de utilizare al reactanţilor, concomitent cu reducerea investiţiilor specifice şi sporirea siguranţei în exploatare, au fost adoptate diverse soluţii constructive. Unele dintre aceste soluţii, cum sînt cele referitoare la modalităţile de răcire ale reactanţilor după fiecare strat de catalizator, sînt comune majorităţii reactoarelor de acest tip; altele, cum sînt cataliza dublă, injectarea de gaz concentrat etc. sînt specifice unui anumit proces. În toate aceste cazuri se impune găsirea unor modalităţi cît mai simple de determinare a parametrilor funcţionali optimi care să asigure menţinerea productivităţii şi a randamentului global la valori cît mai ridicate.

Premisele elaborării modelului

Modelarea matematică a reactoarelor adiabatice catalitice implică rezolvarea unui număr de ecuaţii diferenţiale complexe, iar căutarea valorilor optime a parametrilor de funcţionare adaugă modelului matematic un număr de ecuaţii diferenţiale rezultate din condiţiile de optim. Complexitatea sistemului rezultat face imposibilă soluţionarea pe cale analitică a acestuia. Pentru a ocoli această dificultate, în lucrare se utilizează o metodă avînd la bază derivarea numerică, constînd în esenţă în calcularea în paralel a cîte două straturi de catalizator al căror parametru caracteristic la intrare diferă printr-o valoare infinitezimală. Această tratare a modelului matematic permite simplificarea problemei în sensul că determinarea parametrilor optimi se reduce la căutarea directă a extremului unei funcţii implicite unimodale de o singură variabilă.

Funcţionarea unui reactor catalitic adiabatic este descrisă riguros de sistemul de ecuaţii compus din relaţiile de bilanţ termic, de masă şi de moment, în straturile de catalizator şi între straturi, la care se asociază relaţia cinetică specifică. Regimul de lucru al fiecărui strat de catalizator este determinat complet de şapte parametri caracteristici, şi anume: timpul de contact sau volumul de catalizator, precum şi temperaturile, gradele de conversie şi presiunile la intrare şi ieşire.

În cazul reactoarelor cu răcire indirectă cu N straturi de catalizator fixînd prin tema de proiectare conversiile (iniţială şi finală) şi presiunea de intrare, numărul de parametri necunoscuţi devine $7N-3$. Pentru determinarea acestora se dispune de următoarele ecuaţii:

— pentru fiecare din cele N straturi cîte trei ecuaţii reprezentînd, respectiv, relaţiile de bilanţ de masă (asociate cu ecuaţia cinetică), relaţiile de

Ing. MIHAI BELCU şi prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică,
ing. ALEXANDRU ISOPESCU, Centrul de calcul al Ministerului Industriei Chimice.

bilanţ termic şi bilanţ de moment, caracteristice stratului respectiv de catalizator;

— pentru fiecare din cele $(N-1)$ procese de răcire între straturi cîte două ecuaţii, reprezentînd relaţiile de bilanţ de masă şi respectiv de moment.

În acest mod rezultă $5N-2$ ecuaţii, numărul parametrilor independenţi fiind $(7N-3)-(5N-2) = 2N-1$.

La reactoarele cu răcire directă numărul parametrilor independenţi nu se modifică deoarece, deşi se adaugă $(N-1)$ parametri reprezentînd debitele de gaz de răcire, se dispune în plus şi de $(N-1)$ ecuaţii de bilanţ termic între straturi.

Prin alegerea unei funcţii scop adecvate şi anulînd derivatele ei în raport cu cei $(2N-1)$ parametri independenţi rezultă un număr suplimentar de $2N-1$ ecuaţii, sistemul devenind complet determinat.

Soluţia acestui sistem de $(7N-3)$ sau respectiv $(8N-4)$ ecuaţii implicite reprezintă setul de valori optime al parametrilor de funcţionare a reactoarelor adiabatice.

Metoda de rezolvare utilizată de autori face apel la conceptul „drumului optim" rezultat prin însumarea subsistemelor componente ale procesului global aduse la optim în ordinea normală a circulaţiei materialelor (invers faţă de metoda programării dinamice [1]). Conform acestei metode succesiunea etapelor de lucru este următoarea:

1. Elaborarea modelului matematic al întregului proces (incluzînd şi restricţiile determinate de condiţiile tehnologice) şi stabilirea variabilelor de decizie (independente).
2. Stabilirea funcţiei-scop.
3. Derivarea funcţiei-scop în raport cu o serie de variabile independente caracteristice fiecărui subsistem, pentru obţinerea ecuaţiilor suplimentare ale modelului matematic reprezentînd condiţiile de desfăşurare optimă a procesului în subsistemul respectiv.
4. Simularea repetată a funcţionării reactorului în ordinea normală de circulaţie a materialelor.

Valoarea iniţială a parametrului caracteristic pentru intrarea în reactor (în funcţie de care se realizează procesul de căutare directă a optimului) se alege la început arbitrar, modificîndu-se ulterior pînă la atingerea valorii impuse parametrului caracteristic pentru ieşirea din reactor.

Algoritmul de calcul utilizat pentru determinarea parametrilor optimi este prezentat în figura 1.

Stabilirea condiţiilor de optimizare

Determinarea condiţiilor de optimizare pentru reactoarele adiabatice s-a făcut pornind de la o funcţie-scop de forma:

$$\frac{\sum_{1}^{N} \text{cost catalizator}}{\sum_{1}^{N} \text{masă substanţă transformată}} = \text{MIN} \qquad (1)$$

În cazul proiectării reactoarelor numitorul acestei funcţii poate fi considerat constant, ca urmare a fixării sale prin tema de proiectare. În consecinţă funcţia-scop se simplifică devenind:

$$\sum_{1}^{N} \text{cost catalizator} = \text{MIN} \qquad (2)$$

Condiţiile de optimizare vor fi deci de forma:

$$\mathrm{d}\sum_{n=1}^{n=N} \frac{(pc_n \cdot Q_n \cdot \tau_n)}{dy_n} = 0 \qquad (3)$$

În cazul în care $y_n = T_{ni}$, exprimînd debitul de gaze în moli reactant iniţial/unitatea de timp, cum se procedează curent în calculele tehnologice pentru reactoarele de sinteză a amoniacului, sau incluzînd în calculul timpilor de contact şi influenţa temperaturii asupra debitului de gaze, aşa cum se procedează în calculele tehnologice pentru reactoarele de oxidare a bioxidului de sulf, relaţia (3) devine:

$$\frac{\mathrm{d}\tau_n}{\mathrm{d}T_{ni}} = 0 \qquad (4)$$

relaţie similară cu condiţia de optimizare propusă de Boreskov pentru reactoarele cu răcire indirectă [2]. Ţinînd seama de faptul că modalitatea de răcire a reactanţilor între straturi nu intervine la deducerea relaţiei (4), rezultă că aceasta este general valabilă pentru toate tipurile de reactoare adiabatice.

O altă modalitate de exprimare a condiţiei (4) se poate obţine prin derivarea, în raport cu temperatura de intrare în strat, a relaţiei:

$$x_{nf} = x_{ni} + \bar{r}_n \tau_n \qquad (5)$$

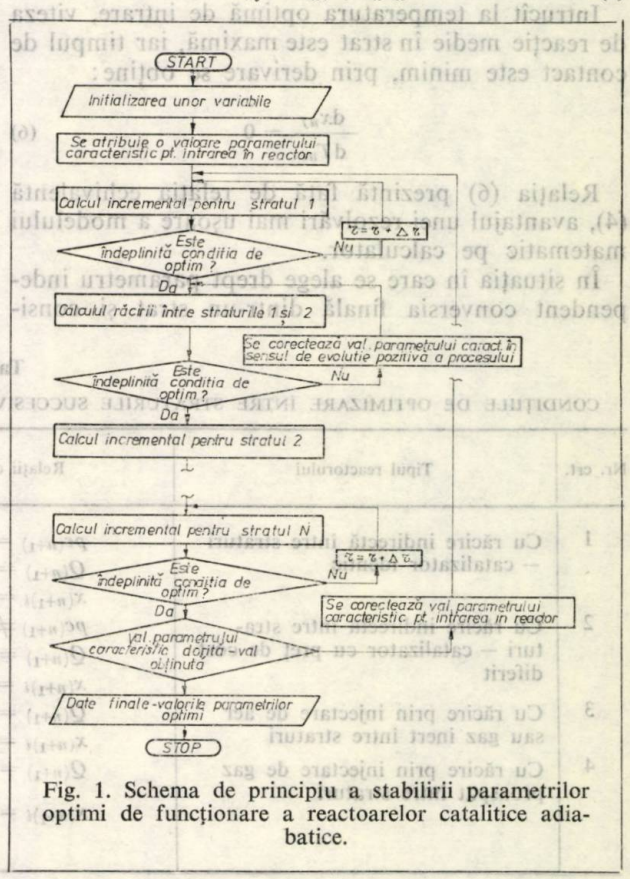


Fig. 1. Schema de principiu a stabilirii parametrilor optimi de funcţionare a reactoarelor catalitice adiabatice.

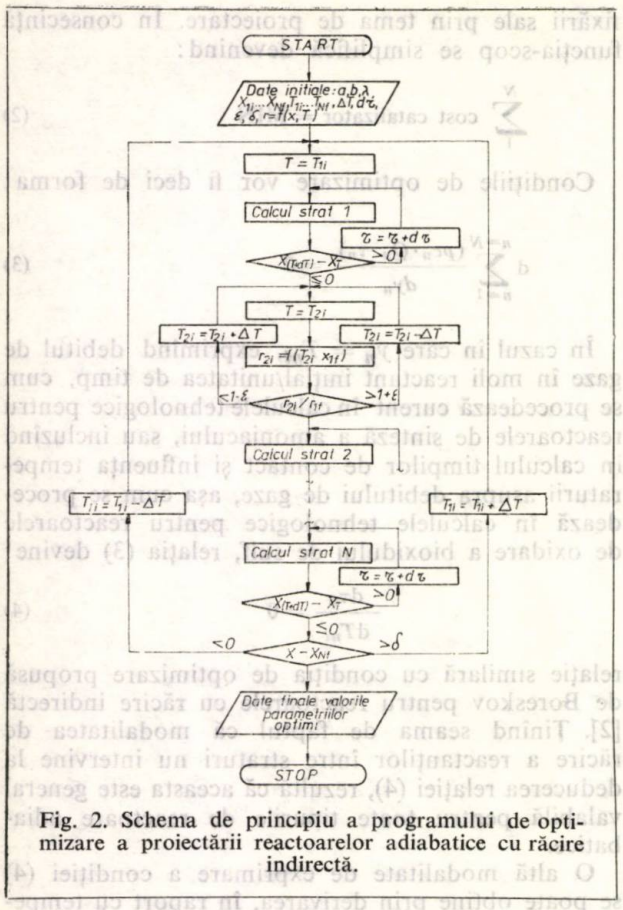


Fig. 2. Schema de principiu a programului de optimizare a proiectării reactoarelor adiabatice cu răcire indirectă.

exprimînd creşterea conversiei în stratul de catalizator considerat.

Intrucît la temperatura optimă de intrare, viteza de reacţie medie în strat este maximă, iar timpul de contact este minim, prin derivare se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}x_{nf}}{\mathrm{d}T_{ni}} = 0 \qquad (6)$$

Relaţia (6) prezintă faţă de relaţia echivalentă (4), avantajul unei rezolvări mai uşoare a modelului matematic pe calculator.

În situaţia în care se alege drept parametru independent conversia finală dintr-un strat şi considerînd că sînt dependente de aceasta numai funcţionarea stratului respectiv şi a celui imediat următor, relaţia (3) devine:

$$\frac{\mathrm{d}\,(pc_n \cdot Q_n \cdot \tau_n)}{\mathrm{d}x_{nf}} = \frac{\mathrm{d}(pc_{(n+1)} \cdot Q_{(n+1)} \cdot \tau_{(n+1)})}{\mathrm{d}x_{nf}} \qquad (7)$$

Dacă se ţine seama că:

$$\frac{\mathrm{d}\tau_n}{\mathrm{d}x_{nf}} = \frac{1}{r_{nf}} \qquad (8)$$

şi

$$\frac{\mathrm{d}\tau_{n+1}}{\mathrm{d}x_{nf}} = \frac{\mathrm{d}\tau_{n+1}}{\mathrm{d}x_{(n+1)\,i}} \cdot \frac{\mathrm{d}x_{(n+1)\,i}}{\mathrm{d}x_{nf}} = \frac{1}{r_{(n+1)\,i}} \cdot \frac{\mathrm{d}x_{(n+1)i}}{\mathrm{d}\,x_{nf}} \qquad (9)$$

prin combinarea ecuaţiilor (7), (8) şi (9) cu relaţiile caracteristice procesului de răcire care are loc între straturi, aduse la forma $x_{(n+1)i} = f_{(xf)}$, rezultă pentru tipurile de reactoare adiabatice, uzuale, relaţiile indicate în tabelul 1.

Pentru calculele de optimizare s-a utilizat relaţia (6), adusă la forma de definiţie a derivatei:

$$\frac{\mathrm{d}x_f}{\mathrm{d}T_i} = \frac{x_f(T_i + \mathrm{d}T_i) - x_f(T_i)}{\mathrm{d}T_i} \qquad (13)$$

Întrucît la începutul stratului diferenţa din membrul drept este pozitivă, se calculează în paralel două straturi, avînd temperaturile de intrare decalate între ele cu o diferenţă infinitezimală, pînă cînd se ajunge la îndeplinirea condiţiei:

$$x_{(T_i + \mathrm{d}T)} - x_{T_i} \leqslant 0 \qquad (14)$$

Conversia corespunzînd momentului îndeplinirii condiţiei (14) corespunde conversiei finale optime, respectiv timpului de contact minim necesar pentru atingerea valorii respective.

În figura 2 este prezentat algoritmul de calcul utilizat pentru optimizarea cu ajutorul calculatoarelor numerice a unui reactor cu răcire indirectă, conform metodologiei prezentate anterior. Algoritmul a fost verificat prin calcularea unui reactor pentru conversia bioxidului de sulf, valorile rezultate fiind comparate cu datele din literatură [3].

Rezultatele comparative prezentate în tabelele 2a şi 2b au fost obţinute în condiţii identice, utilizîndu-se

Tabelul 1

CONDIŢIILE DE OPTIMIZARE ÎNTRE STRATURILE SUCCESIVE DE CATALIZATOR ÎN CAZUL PROIECTĂRII REACTOARELOR

Nr. crt.	Tipul reactorului	Relaţii caracteristice	Forma ecuaţiei de optimizare	Nr. ec.
1	Cu răcire indirectă între straturi — catalizator identic	$pc_{(n+1)} = pc_n$ $Q_{(n+1)} = Q_n$ $x_{(n+1)i} = x_{nf}$	$r_{(n+1)i} = r_{nf}$	(10)
2	Cu răcire indirectă între straturi — catalizator cu preţ de cost diferit	$pc_{(n+1)} \neq pc_n$ $Q_{(n+1)} = Q_n$ $x_{(n+1)i} = x_{nf}$	$r_{(n+1)i} = r_{nf} \cdot \frac{pc_{(n+1)}}{pc_n}$	(11)
3	Cu răcire prin injectare de aer sau gaz inert între straturi	$Q_{(n+1)} = (1 + \beta)Q_n$ $x_{(n+1)i} = x_{nf}$	$r_{(n+1)i} = (1 + \beta)r_{nf}$	(12)
4	Cu răcire prin injectare de gaz proaspăt între straturi	$Q_{(n+1)} = (1 + \beta)Q_n$ $x_{(n+1)i} = \frac{x_{nf} + \beta x_0}{1 + \beta}$	$r_{(n+1)i} = r_{nf}$	(10)

Tabelul 2a

REACTOR CU TREI STRATURI; COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE REACȚIE: SO_2 =8,0%; O_2 =9,5%; N_2 =83,5%.

Numărul stratului	Parametrii	x_f = 0,970		x_f = 0,980		x_f = 0,985	
		cf.(3)	cf. algoritm utilizat	cf.(3)	cf. algoritm utilizat	cf.(3)	cf. algoritm propus
II	x_i	0,699		0,702		0,704	
	t_i	452	452	436	436	436	425
	t_f	500	500	488	487,5	480	478,5
	x_f	0,911	0,9103	0,930	0,929	0,940	0,940
	τ	2,145	2,106	3,161	3,073	4,001	3,988
	τ_{verif}	2,155	—	3,138	—	—	—
III	t_i	427	427	410	411	400	403
	t_f	440	440,5	422	422,5	411	413,7
	x_f	0,970		0,980		0,985	
	τ	4,576	4,429	7,187	6,8	9,621	9,296
	τ_{verif}	4,40		6,775	—	—	—
	$\Sigma\tau$	6,721	6,535	10,841	9,873	13,622	13,284
	$\Sigma\tau_{verif}$	6,535	—	9,913			
$100.(\Sigma\tau_{verif} - \Sigma\tau)/\Sigma\tau_{verif}$		0		0,4			

* Cu temperatura de intrare egală cu 436 °C, conversia în strat nu poate ajunge la x_f=0,94, depășindu-se conversia la echilibru. (Se presupune o greșeală de tipar la introducerea în tabel a temperaturii T_{i2})

Tabelul 2

REACTOR CU PATRU STRATURI; COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE REACȚIE: SO_2 =8,0%; O_2 =9,5%; N_2 =83,5%

Numărul stratului	Parametrii	x_f = 0,970		x_f = 0,980		x_f = 0,985	
		cf.(3)	cf. algoritm utilizat	cf.(3)	cf. algoritm utilizat	cf.(3)	cf. algoritm utilizat
II	x_i	0,691		0,695		0,698	
	t_i	487	482	470	469	461	457
	t_f	523	522	514	512,5	505	503,7
	τ	1,017	1,021	1,390	1,403	1,835	1,87
	τ_{verif}	1,03		1,373		1,857	
III	t_i	457	454,8	444	443	433	430,8
	t_f	474	471,3	460	458,3	447	445
	x_f	0,938	0,94	0,954	0,9546	0,965	0,9742
	τ	1,916	1,985	2,789	2,78	3,846	3,99
	τ_{verif}	1,87		2,75		3,72	
IV	t_i	430	429	414	415	401	403
	t_f	437	435,8	420	420,8	406	407,2
	x_f	0,970		0,980		0,985	
	τ	3,111	2,97	4,720	4,68	6,531	6
	τ_{verif}	3,09		4,75		6,38	
	$\Sigma\tau$	6,044	5,976	8,899	8,863	12,212	11,86
	$\Sigma\tau_{verif}$	5,99		8,873		11,957	
$100.(\Sigma\tau_{verif} - \Sigma\tau)/\Sigma\tau_{verif}$		0,2		0,1		0,8	

ecuația cinetică și parametrii cinetici din lucrarea [3]*. Pasul ales pentru modificarea temperaturilor de intrare în straturi a fost de 1°C, considerîndu-se că în orice caz termocuplurile cu care sînt dotate reactoarele industriale nu au o precizie mai bună. Calculele au fost efectuate începînd cu stratul al doilea de catalizator, întrucît ecuația cinetică utilizată nu permite aprecierea vitezei de reacție pentru valori ale conversiei egale cu zero, iar modul de apreciere diferit al vitezei inițiale în stratul I, influențînd valoarea timpului de contact, ar împiedica

* $\frac{dx}{d\tau} = \frac{K}{a}(b - 0{,}5ax)\left(\frac{x_e - x}{x}\right)^{0,8} \cdot \frac{273}{T}$

posibilitatea comparației dintre rezultatele obținute cu metoda utilizată de autori și cele din lucrarea [3]. Pentru simularea funcționării fiecărui strat de catalizator, s-a utilizat la integrarea sistemului de ecuații diferențiale al modelului un pas $d\tau$ de 0,001 s, identic cu cel utilizat în lucrarea cu care s-a făcut comparația rezultatelor. Pentru calculul derivatelor numerice s-a determinat prin încercări preliminare valoarea diferenței infinitezimale de temperatură $dT = 0{,}001°C$.

Din compararea datelor din tabelele 2a și 2b rezultă că diferențele privind timpii de contact obținuți de autori sînt foarte mici (de ordinul fracțiunilor de procent) însă întotdeauna pozitive. Rezultă că metoda utilizată în prezenta lucrare asigură o precizie ridicată, cu un efort de calcul relativ redus comparativ cu alte metode de optimizare prezentate în literatură [3—7].

Concluzii

Se prezintă rezultatele unei metode de optimizare a calculelor de proiectare a reactoarelor catalitice adiabatice care constă în determinarea „drumului optim" format din succesiunea subsistemelor componente ale procesului din reactorul industrial aduse la optim în sensul circulației materialelor. Se indică relațiile de optimizare pentru tipurile cele mai uzuale de reactoare din practica industrială și modalitatea de transpunere a acestora pe calculator, utilizînd derivarea numerică.

Verificarea prin compararea rezultatelor cu o serie de date din literatură a demonstrat precizia ridicată a metodei.

Prin analogie cu reactoarele adiabatice, metoda poate fi extinsă la orice proces complex care poate fi descompus în etape elementare înseriate.

Simboluri

a — concentrația inițială a bioxidului de sulf, %;
b — concentrația inițială a oxigenului, %;
K — constanta vitezei de reacție, s^{-1};
N — numărul de straturi al reactorului;
pc — prețul de cost al catalizatorului;
Q — debitul de gaze, $kmol \cdot s^{-1}$;
r — viteza de reacție;
$\bar{r}$ — viteza de reacție medie;
T — temperatura absolută, °K;
x — gradul de conversie;
y — parametru al procesului;
β — coeficient de amestec; $\beta = \frac{Q_{on} \text{ (înaintea stratului)}}{Q_{(n-1)f}}$
ε, δ — diferență maxim admisă;
λ — panta dreptei de operare în stratul de catalizator; $\lambda = \frac{\Delta T}{\Delta x}$
τ — timp de contact, s.

Indici

e — echilibru;
f — final în strat;
i — inițial în strat;
n — numărul stratului;
N — stratul final;
o — gaze de răcire.

Bibliografie

1. BELLMAN, R. E. Dynamic Programming-Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1957
2. BORESKOV, G. K. Kataliz v proizvodstve sernoi kisloti-Goshimizdat 1954
3. SLINKO, M. G. și BESKOV, V. S. Him. Prom. **12**, 1961, p. 826
4. POZIVIL, J., CERMAK, F. și MICHALEK, J. Chem. Prum. **30**, nr. 6, 1980, p. 273
5. KAFAROV, V. V., PLIUTO, V. P., ZOLOTAREV, V. V. și ȘALGOVICI, A. Him. Prom. **26**, 1976, p. 31
6. BRUSSET, H., DEPEYRE, D., BOEDA, M., MELKIOR, R. și STAEDTSBAEDER, J. L. Can. J. Chem. Eng. **49**, nr. 6, 1971, p. 786
7. CHARTRAND, G. și CROWE, C. M. Can. J. Chem. Eng. **47**, nr. 3, 1969, p. 296.

Intrat în redacție: 12. I. 1982

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A REINECKATULUI DE AMONIU

Brevet R.S.R. nr. 74210

Invenția se referă la un procedeu de obținere a reineckatului de amoniu, pornind de la anhidridă cromică, hidroxid de amoniu și tiocianat de amoniu.

Prin procedeul conform invenției, soluția apoasă de acid cromic este neutralizată la $pH = 7{,}5—8$ cu soluție de NH_4OH 25%; în soluția obținută se dizolvă cantitatea de tiocianat de amoniu corespunzătoare raportului stoichiometric de 1 CrO_3: 6 NH_4SCN, apoi se încălzește pînă la o temperatură de 115—125°C, cînd se obține o masă solidă.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se pot utiliza anhidridă cromică și tiocianat de amoniu de puritate tehnică;

— reacția are loc în soluție cu un consum de energie calorică, temperatura necesară fiind de maximum 115—125°C;

— reacția nu decurge violent, eliminîndu-se pericolul degajării unei cantități mari de gaze toxice;

— temperatura nefiind ridicată, se obține în cantitate mică sarea Morland;

— randamentul în sarea Reinecke variază între 63—99%, iar produsul este de puritate analitică (minimum 96%).

Dosar Nr. 93170 Int. Cl: ColG37/00
Data înregistrării: 10.02.1978 Titular: Întreprinderea chimică-Dudești, București
Data publicării: 30.05.1980

SILVIAN ŢUŢUIANU

Recuperarea resurselor energetice refolosibile—RER—în industria petrochimică

C.Z. 620.97; 665.65.09

Articolul prezintă în primă parte clasificarea resurselor energetice secundare în industrie în general şi cu aplicarea la industria petrochimică în special. După aceea se prezintă succint soluţiile adoptate de proiectanţii din sectorul „petrochimic" şi eficienţa economică rezultată din documentaţiile tehnice întocmite.
Se insistă în special asupra recuperilor de RER din gazele de faclă, gazele de coş de la cuptoare, apă recirculată de răcire şi condensat ca fiind cele mai importante şi mai răspîndite în industria petrochimică.

The paper makes a general classification of the secundary energetic resources in industry with special application to the petrochemical industry. A brief presentation of the solutions chosen by designers in petrochemistry and the economic efficiency resulting from the technical documentation elaborated are presented. The recovered secondary energetic resources from the flare gases, from the furnance stack gases, recycled cooling water and condensate, are emphasised as the most important and widely spread recoveries in the petrochemical industry.

Статья включает в первой части классификацию вторичных энергетических ресурсов вообще в промышленности, в частности в нефтехимической промышленности. Далее коротко излагаются принятые проектировщиками нефтехимической отрасли решения и экономическая эффективность, вытекающая из разработанной технической документации. Особо подчеркивается рекуперация ВЭР из факелных газов, дымовых и топочных газов, рециркулирующей охлаждающей воды и конденсата, как самых важных и распространенных ресурсов в нефтехимической промышленности.

Recuperarea resurselor energetice secundare este una dintre preocupările actuale importante şi constituie una dintre sarcinile de bază în activitatea de proiectare.

1. Clasificarea resurselor energetice refolosibile (RER)

În funcţie de caracteristicile lor R.E.R. se clasifică în patru grupe principale:

A. *Combustibile* care sînt gaze rezultate din procese pirotehnologice, precum şi cele rezultate deşeu din rafinarea ţiţeiului, piroliza benzinei, cocsare etc.

În această categorie intră gazele combustibile cu P_{ci} — putere calorifică inferioară — ridicată care se ardeau la faclă şi care au rezultat din procesul tehnologic al instalaţiilor de piroliză, precum şi a altor instalaţii de monomeri şi polimeri.

B. *Termice* — care cuprinde căldura fizică conţinută de diverşi purtători de energie rezultaţi din procesele tehnologice, astfel:

a. *Căldura sensibilă* (degajată la o transformare de presiune constantă de la temperatura corpului respectiv la temperatura mediului ambiant) a gazelor de ardere evacuate din agregatele tehnologice sau energetice; în această categorie intră căldura gazelor de coş de la cuptoarele instalaţiilor tehnologice (în special monomeri), care fiind în cantităţi mari, conţin şi o cantitate importantă de energie calorică.

b. *Căldura fizică a produselor calde şi deşeurilor* — se recuperează în general prin agenţii care trebuie preîncălziţi în cadrul schemelor tehnologice iniţiale pentru produse, iar zguri sau deşeuri nu există în petrochimie.

c. *Căldura fizică (sensibilă şi internă)* a aburului uzat după folosirea sa în diferite agregate tehnologice, se recuperează prin preîncălzirea unor materii prime necesare procesului tehnologic sau pentru însoţitori ai conductelor tehnologice.

d. *Căldura preluată de agenţii de răcire* (aer, apă, abur etc.) din care cel mai răspîndit este apa de răcire a diferitelor agregate termice şi tehnologice; datorită volumului foarte mare de apă de răcire vehiculată prin turnurile de răcire (cu tiraj natural

Ing. SILVIAN ŢUŢUIANU, Institutul de inginerie tehnologică şi proiectare pentru industria chimică — Bucureşti.

sau forţat) cantitatea de căldură conţinută de aceasta este foarte mare, însă cu potenţial termic (temperatură) scăzut (25—40°C).

e. *Căldura condensatului* — recuperat din procesul tehnologic — pur sau impur, este în cantitate foarte mare în toate instalaţiile petrochimice şi la un potenţial termic mai ridicat (90—95°C).

C. *De suprapresiune:* presiunea lichidelor sau gazelor rezultate din procesele tehnologice se recuperează în general iniţial prin schemele tehnologice ale instalaţiilor, folosindu-se pentru acţionarea unor pompe sau turbine.

D. *Sub formă de energie mecanică*, rezultate din procese de frînare, care nu sînt specifice industriei chimice.

Din cele patru mari grupe de R.E.R. doar primele două „combustibile" şi „termice" au o pondere mai mare în industria petrochimică.

Din punctul de vedere al modului de folosire a energiei recuperate, R.E.R. se pot de asemenea clasifica în două categorii:

— *cu circuit închis* — în care combustibilul sau căldura este folosită în procesul din care a rezultat şi care se mai numeşte şi *recuperare tehnologică;* este cazul gazelor reziduale recuperate de la facle.

— *cu circuit deschis* — în care căldura recuperată se valorifică în afara procesului tehnologic din care a rezultat şi care se mai numeşte şi *recuperare energetică;* în această categorie intră majoritatea R.E.R cu pondere mare din industria petrochimică, astfel:

— recuperarea căldurii din gazele arse (de coş) de la cuptoarele instalaţiilor tehnologice;

— recuperarea căldurii din apa caldă recirculată de la turnurile de răcire;

— recuperarea căldurii din condensat.

În continuare se va prezenta succint soluţiile adoptate, de proiectanţi pentru recuperarea R.E.R., în marile combinate petrochimice:

1. *Instalaţie pentru recuperarea gazelor reziduale* rezultate din instalaţiile de monomeri (în special pirolize), care se ardeau la faclă, constă dintr-o staţie de compresoare cu piston (2—3 buc. tip Boxer — „23 August") cu debit variabil (1 000—4 000 Nm^3/h) şi un gazometru cu rol de rezervor tampon (6—10 000 m^3), din care gazele sînt aspirate cu compresoarele şi apoi sînt injectate în reţeaua de gaze combustibile (în majoritate gaz metan) de medie presiune unde nu depăşesc 25% din cantitatea consumată în instalaţiile tehnologice şi C.E.T. În acest fel prin diluare se evită ca aceste gaze cu puteri calorifice inferioare, în general mai mari decît ale gazului metan (8.125 Kcal/Nm^3) să perturbe buna funcţionare a principalilor consumatori, cuptoarele tehnologice (de piroliză) şi a cazanelor. Instalaţia care recuperează circa 65 000 tcc/an s-a dovedit foarte eficientă, durata de recuperare a investiţiei din beneficii la valorile de investiţii şi a combustibililor din 1981, fiind de 14 luni.

2. *Instalaţii pentru recuperarea căldurii din gazele arse de la coşurile cuptoarelor instalaţiilor tehnologice.*

a. Din cele circa 40 cuptoare industriale existente într-o uzină petrochimică, mai mult de jumătate

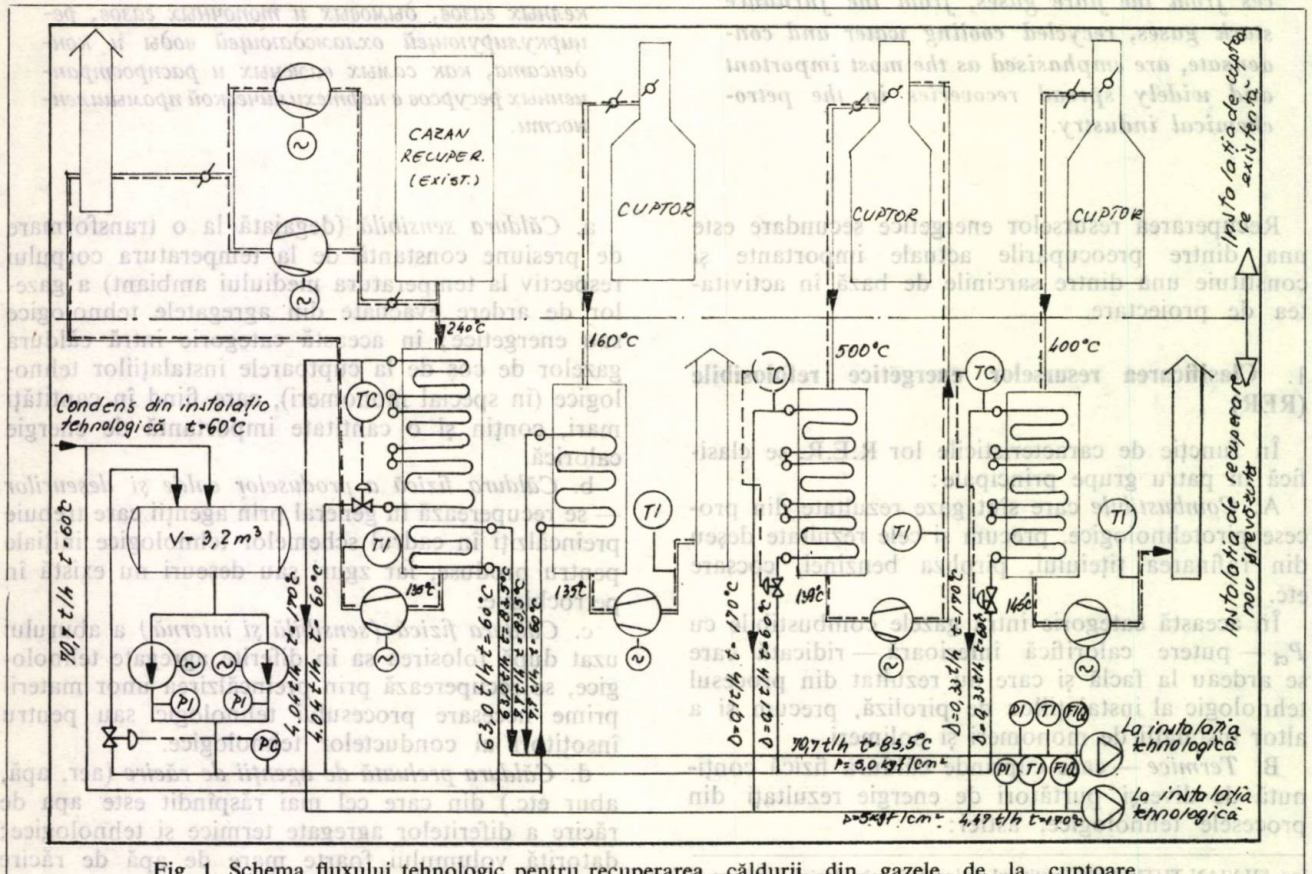


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic pentru recuperarea căldurii din gazele de la cuptoare.

se găsesc în instalaţiile de piroliză, acestea din urmă avînd şi avantajul că sînt grupate în baterii de 10—12 buc.

Temperatura gazelor evacuate la coş variază între 200 şi 350°C. Cuptoarele de piroliză care iniţial aveau temperatura gazelor la coş foarte ridicată (800—900°C) au fost dotate iniţial cu instalaţii de recuperare (cazane de aburi) din care gazele sînt evacuate cu temperatura de 200—300°C. Cum această temperatură este totuşi ridicată şi depăşeşte pe cea a punctului de rouă +30°C, cît prevede Decretul 681/76, este necesară reducerea ei în continuare pînă la 130—135°C cu ajutorul unor instalaţii de recuperare suplimentare; dintre acestea s-au aplicat pînă în prezent cazanele recuperatoare cu mai multe fascicule schimbătoare de căldură (gaze arse/apă) în contracurent, avînd rolul în funcţie de temperatura gazelor arse, de economizor, vaporizator sau supraîncălzitor, luate separat sau împreună. Acestea au fost amplasate cît mai aproape de cuptoare şi coşuri pentru a reduce la maxim pierderile de căldură şi cheltuielile de investiţii. Echipamentul se poate realiza cu uşurinţă în ţară (vezi fig. 1).

Prin aceste instalaţii s-a stabilit (în proiect) că se pot obţine pînă la 5 t/h aburi de 4 bari în treapta I-a şi preîncălzirea de la 60 la 80°C a apei de alimentare a cazanului recuperator de bază (63 m^3/h) în treapta a II-a, de la cuptoarele unei instalaţii de piroliză de 100 000 t/an (ceea ce echivalează cu circa 3 000 tcc/an); de asemenea se va obţine aburi de 10 bari (circa 5 t/h), aburi de 4 bari (circa 5 t/h) şi preîncălzirea apei de alimentare a cazanului recuperator de bază, de la 20—110°C (circa 35 m^3/h) în trei trepte de la cuptoarele unei pirolize de 200 000 t/an (ceea ce echivalează cu circa 9 000 tcc/an).

Evaluarea cheltuielilor de investiţii şi a costurilor de exploatare (care sînt foarte reduse) în preţuri 1981 au condus la un preţ de cost al aburului de 61 lei/Gcal, (faţă de 86 lei/Gcal pentru aburul livrat de centrala electrică de termoficare a Ministerului Energiei Electrice (C.E.T.) şi 149 lei/Gcal calculat de I.S.P.E. pentru aburul ce ar fi livrat de o nouă C.E.T. pe cărbuni).

Investiţiile s-ar amortiza în cazul în care se ia în considerare preţul de 149 lei/Gcal pentru abur, în 6—8 ani, ceea ce demonstrează eficienţa acesteia faţă de alte surse producătoare de agenţi termici.

Pentru alte instalaţii tehnologice care nu posedă decît cîte un cuptor, cum ar fi cele pentru obţinerea stirenului, detolului, etanolului etc., cantităţile de căldură care pot fi recuperate din gazele de coş sînt foarte reduse şi variază între 100 şi 800 tcc/an; de aceea realizarea lor deocamdată este mai puţin eficientă.

b. O altă soluţie de recuperare a căldurii din gazele de coş, de astă dată în circuit închis, a fost elaborată de INCERC-Bucureşti şi constă în preîncălzirea aerului de combustie al cuptorului (aerul primar) cu ajutorul unui schimbător de căldură cu fluid intermediar (difil) (fig. 2); această soluţie impune şi schimbarea arzătoarelor de gaze combustibile cu aer aspirat prin arzătoare cu gaze insuflate. Din calculul economic propus de acest institut — rezultă că în cazul unui cuptor cu funcţionare intermitentă (3 000 h/an) producerea de abur nu este eficientă, se pot economisi în acest fel 6 tcc/an ceea ce conduce la recuperarea investiţiei (de 110 000 lei) în 6,5 ani. Pentru realizarea acestei soluţii este însă necesar să se treacă la producerea în ţară a bateriilor cu aripioare rezistente la temperaturi de 350—400°C.

3. *Recuperarea căldurii preluată de agenţii de răcire ai echipamentului tehnologic (apa recirculată).*

Datorită debitului foarte mare de apă recirculată de la un combinat petrochimic de circa 80 000—100 000 m^3/h, vehiculat prin celulele turnurilor de răcire (cu tiraj forţat) cantitatea de căldură potenţial disponibilă, avînd în vedere ecartul de circa 10°C realizat (de la 38 la 28°C), este de circa 800—1 000 Gcal/h sau 120—140 tcc/h, ceea ce duce la uriaşa cantitate de circa 1 000 000 tcc/an, care se risipeşte anual în atmosferă şi care cel puţin parţial (60—70%) ar putea fi recuperată.

Recuperarea acestei uriaşe cantităţi de căldură cu potenţial termic scăzut se poate face mai eficient, în mod direct, prin încălzirea (solului şi aerului) din sere legumicole sau indirect, cu eficienţă mai redusă prin folosirea pompelor de căldură pentru scopuri casnice (încălzirea locuinţelor, prepararea apei calde de consum). Pompele de căldură sînt agregate de tipul instalaţiilor frigorifice, funcţionînd pe baza principiului „Carnot" inversat, care ridică potenţialul termic al agentului (apa) de la 30—40°C la 60—90°C. Ca şi instalaţiile frigorifice, ele funcţionează pe principiul absorbţiei sau al compresiei, cele prin absorbţie fiind eficiente pentru capacităţi mari. Aplicarea pompelor de căldură cu absorbţie, urmează să se facă experimental la Combinatul petrochimic—Piteşti şi Combinatul de fibre sintetice—Iaşi pentru încălzirea unor cartiere din Piteşti şi Iaşi (fig. 3). Totuşi cantităţile de căldură necesare în acest scop de ordinul a 30—50 Gcal/h,

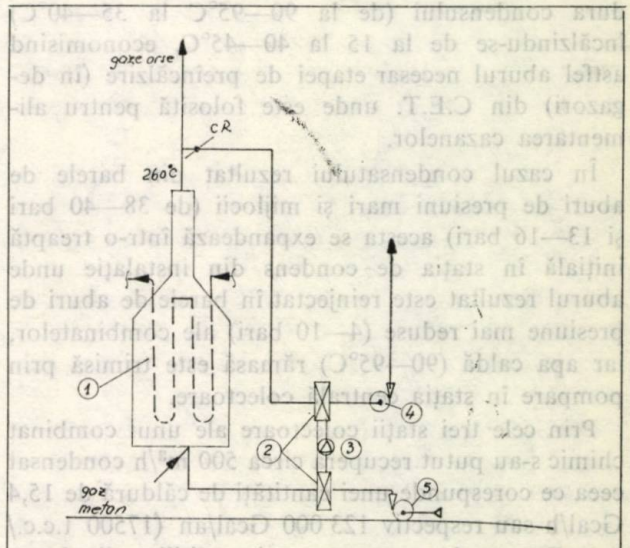


Fig. 2. Schema sistemului de recuperare cu fluid intermediar propus pentru cuptor (INCERC):

1 — cuptor; *2* — baterii de recuperare tip BTA; *3* — pompă; *4* — ventilator de evacuare gaze arse; *5* — ventilator introducere aer proaspăt — *CR* clapeta de reglaj.

sînt foarte reduse în comparație cu marile cantități de căldură disponibile în gospodăriile de apă recirculată ale combinatelor, așa că realizarea unor sere în vecinătatea marilor combinate constituie soluția cea mai eficientă de recuperare ce se impune cu necesitate.

În prezent se află în execuție pompe de căldură — cu compresor, cu capacități de 0,100 și 0,630 Gcal/h la „Tehnofrig" — Cluj și se află în execuție pompa de căldură cu absorbție de 5 Gcal/h la „Combinatul de fire și fibre sintetice—Iași sectorul mecano-energetic unde au și fost proiectate pe baza experimentărilor făcute pe pilot.

Dezavantajul necesității unei cantități mari de aburi uzat (de exemplu 6 t/h pentru o pompă de 5 Gcal/h) de 1,0—1,5 bari (130—150°C) la pompele cu absorbție, poate fi redus prin folosirea lor în ansamblul unor centrale termice de utilizări industrial—urbane [4].

4. *Recuperarea căldurii din condensul rezultat din instalațiile tehnologice*

Instalațiile tehnologice au fost prevăzute inițiat cu stații colectoare de condens care după ce era răcit cu ajutorul apei recirculate de rețea era dat în general la canal sub pretextul impurificării accidentale.

În prezent s-au proiectat stații centrale de colectare, răcire, măsurare și control a calității condensului, unde acesta este mai întîi răcit cu ajutorul apei demineralizate — în circuit închis și apoi colectat și verificat alternativ în rezervoare cilindrice orizontale de mare capacitate (1—200 m³). În acest fel nu este dat la canal decît condensul cu o mare impurificare; majoritatea condensului însă este reintrodus în treapta de finisare a instalațiilor de demineralizare, economisindu-se importante cantități de mase ionice, reactivi și energie (4÷5 lei/m³ apă demineralizată). Apa demineralizată preia căldura condensului (de la 90—95°C la 35—40°C) încălzindu-se de la 15 la 40—45°C, economisind astfel aburul necesar etapei de preîncălzire (în degazori) din C.E.T. unde este folosită pentru alimentarea cazanelor.

În cazul condensatului rezultat din barele de aburi de presiuni mari și mijlocii (de 38—40 bari și 13—16 bari) acesta se expandează într-o treaptă inițială în stația de condens din instalație unde aburul rezultat este reinjectat în barele de aburi de presiune mai reduse (4—10 bari) ale combinatelor, iar apa caldă (90—95°C) rămasă este trimisă prin pompare în stația centrală colectoare.

Prin cele trei stații colectoare ale unui combinat chimic s-au putut recupera circa 500 m³/h condensat ceea ce corespunde unei cantități de căldură de 15,4 Gcal/h sau respectiv 123 000 Gcal/an (17500 t.c.c./an). Durata de recuperare a investițiilor din beneficii — calculată în prețuri 1981 — este de numai 1,6 ani, ceea ce demonstrează eficiența deosebită a acestei acțiuni. Totuși datorită greutății realizării modificărilor arătate în instalații în funcțiune

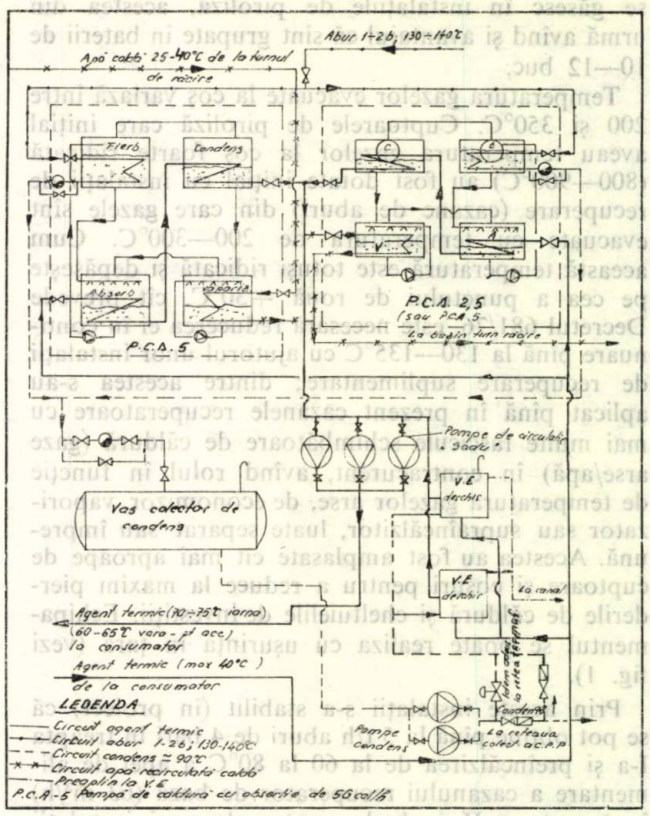


Fig. 3. Stația de pompare P.C.A. Schema de funcționare de principiu.

această acțiune se desfășoară cu încetineală în contrast cu deosebita ei eficiență economică.

În concluzie, din analiza prezentată, rezultă deosebita eficiență economică a recuperării R.E.R. în cadrul unui combinat petrochimic, marcată prin realizarea de noi surse energetice cu fonduri de investiții reduse —, ce se pot recupera în intervale scurte de timp (1—8 ani), precum și prin economisirea unor importante cantități de combustibili fosili, procurați cu mari greutăți din import. Dat fiind cantitatea și valoarea lor foarte mare, se consideră util ca institute specializate să analizeze pe baza unor cercetări dacă nu este mai oportun și eficient să se realizeze centrale electrice de termoficare noi de utilizări industrial-urbane [4] pe baza recuperării R E.R., în locul centralelor termoelectrice pe bază de cărbuni.

Bibliografie

1. STĂNCESCU, I. D., ATHANASOVICI, I. Termoenergetica industrială, Ed. tehnică, București, 1980.
2. * * * IITPIC, Studii de soluții pentru recuperarea căldurii din gazele arse de la cuptoare.
3. * * * INCERC, Studiu pentru recuperarea căldurii din gazele arse de la coșul cuptorului C 202 — prin recuperatoare cu fluid intermediar.
4. GRIGORIU, I., TUȚUIANU, S. Aspecte ale folosirii pompelor de căldură pentru recuperarea energiei din resurse secundare în industria chimică, Rev. Chim. 30, nr. 9, 1980,.

Intrat în redacție: 18.V.1982

RADU VLĂDUȚESCU

Tratarea apelor cu grad ridicat de mineralizare

C.Z. 663.635 : 628.165

În condițiile accentuării crizei de apă, care se manifestă atît la scară planetară cît și în țara noastră, apare din ce în ce mai mult necesitatea de a apela la resurse de apă naturală tot mai saline, a căror tratare presupune eforturi din ce în ce mai mari. Se pune problema adoptării procedeelor de demineralizare celor mai economice, în vederea obținerii unor costuri de producție cît mai acceptabile.

Under the conditions of the severe water shortage to be witnessed both worldwide and in Romania, more salted waters must be used, that require greater treatment efforts. The paper discusses the aspect of applying the most economic demineralization methods with a view to achieve reasonable production costs.

В условиях обострения кризиса воды, появляется необходимость прибегать к все более соленым источникам природной воды, обработка которых предполагает все больше и больше усилий. Ставится вопрос выбора наиболее экономных способов деминерализации, с целью достижения по возможности низкой стоймости производства.

În general, apele naturale utilizate în țara noastră ca sursă de alimentare a instalațiilor de tratare pot fi considerate (fie că sînt de suprafață, fie de adîncime) ca avînd salinitate redusă sau moderată (3 — 10 mval/l).

Acestea se încadrează, de regulă, în clasa apelor bicarbonatice și grupa apelor preponderent calcice. Tipurile de apă (date de relațiile dintre bicarbonați și duritate, respectiv aciditate) sînt următoarele [1]:

$$\text{tip I:} \quad HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+} \tag{1}$$

$$\text{tip II:} \quad HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-} \tag{2}$$

$$\text{tip III:} \quad HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+} \tag{3}$$

$$\text{tip IV:} \quad HCO_3^- \ll Cl^- + SO_4^{2-} \tag{4}$$

În țara noastră predomină apele de tip II și tip III.

Apele cu asemenea caracteristici se tratează ținînd seama de cîteva principii generale:

— pentru mărirea eficienței instalației se utilizează o pretratare fizico-chimică, prin care duritatea temporară se elimină în mare măsură pe baza unui reactiv ieftin și puțin poluant (decarbonatare cu var); procedeul este ușor de realizat în cazul apelor de suprafață, unde se combină, în cadrul aceluiași utilaj (decantorul), cu coagularea cu săruri de fier, în vederea limpezirii; în cazul apelor de adîncime (limpezi) se utilizează o treaptă de decarbonatare rapidă într-un reactor independent;

— dacă apa brută este limpede și cu duritate temporară sub 7 mval/l [2], coagularea sau (și) decarbonatarea nu se justifică din punct de vedere tehnico-economic;

— regenerarea etajului cationic al instalației de demineralizare se face, de regulă, cu HCl și nu cu H_2SO_4, pentru că apele preponderent calcice și foarte slab sodice prezintă pericolul precipitării $CaSO_4$, evitarea fenomenului conducînd la reducerea sensibilă a randamentului regenerării cu H_2SO_4.

În rezolvarea convențională a problemei demineralizării, deosebit de important este aspectul limitării sarcinii ionice acceptate. Dimensionarea unei instalații de demineralizare (respectiv a unei coloane de schimb ionic) se bazează pe două criterii: hidraulic și chimic. Criteriul hidraulic stabilește suprafața de filtrare în funcție de viteza optimă de schimb, în timp ce criteriul chimic determină volumul de rășină necesar, în funcție de încărcarea ionică și de capacitatea utilă de schimb.

Din cele două criterii se poate stabili o relație simplificată cu care se determină sarcina ionică ($Q\Sigma$), în funcție de elementele enunțate:

$$Q\Sigma = \frac{CVU}{\tau} \cdot \frac{Q}{w} \cdot H, \text{ val/h} \tag{5}$$

Pentru valori determinate ale ciclului activ se poate scrie:

$$Q\Sigma = f(Q), \tag{6}$$

valorile funcției depinzînd de tipul rășinii și de modul de regenerare (echi- sau contracurent).

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale — București.

Din analizarea celor două criterii, (5) şi (6), se constată că există situaţii în care dimensionarea este imposibilă datorită cuplării unui debit redus cu o salinitate ridicată. Deşi sarcina ionică $Q\Sigma$ se încadrează în limite acceptabile, coloana de schimb ionic necesară nu se poate, practic, realiza.

În figura 1 se prezintă domeniul de valori al funcţiei (6), pe baza căruia se poate dimensiona o instalaţie de tratare cu schimbători de ioni. În produsul $Q\Sigma$, valoarea Σ reprezintă suma tuturor cationilor, respectiv a anionilor la intrarea în instalaţie. Graficul s-a stabilit ţinînd seama de epuizarea mai rapidă a răşinii anionice slab bazice (care determină epuizarea liniei tehnologice) şi de cuplarea treptelor slab-puternic active (în vederea măririi eficienţei regenerării).

Valorile $Q\Sigma$ formează un domeniu mai larg (limitat de curbele $Q\Sigma$ minim şi $Q\Sigma$ maxim), pentru că s-au luat în calcul viteze uzuale cuprinse în intervalul 10 — 20 m/h şi înălţimi ale stratului de răşină cuprinse între 1,2 şi 2,3 m. Valoarea de plafon a curbei $(Q\Sigma)_M$ pentru $Q > 120$ m³/h apare datorită limitării superioare a diametrului în gama tipizată de coloane schimbătoare de ioni ($\varnothing D_{max} = 4000$ mm).

Graficul oferă o aproximaţie destul de bună pentru stabilirea de principiu a schemei tehnologice. Calculul detaliat care se efectuează ulterior va stabili valoarea exactă a debitului care trebuie tratat şi, respectiv, a debitului recirculat. Într-adevăr, pentru a rezolva cazurile care nu se încadrează în domeniul $Q\Sigma$ din grafic se procedează la recircularea unei părţi a debitului tratat, în scopul aducerii sarcinii ionice în intervalul recomandat.

Pentru demineralizarea totală, la care salinitatea apei tratate este practic nulă, relaţiile de stabilire a debitului recirculat şi a salinităţii de calcul sînt (fig. 2):

$$Q_B\Sigma_B = Q_D\Sigma_D = \text{const} \tag{7}$$

$$\Sigma_D = \frac{(Q\Sigma)_B}{Q_D} \tag{7'}$$

$$Q_R = Q_D - Q_B \tag{8}$$

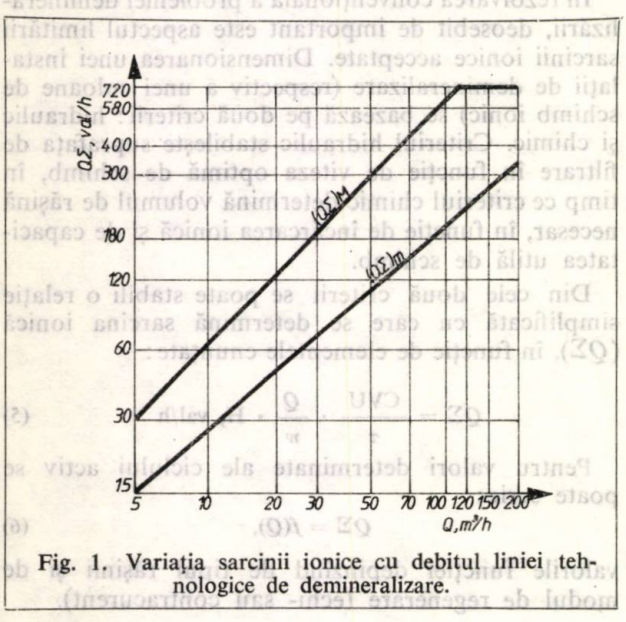


Fig. 1. Variaţia sarcinii ionice cu debitul liniei tehnologice de demineralizare.

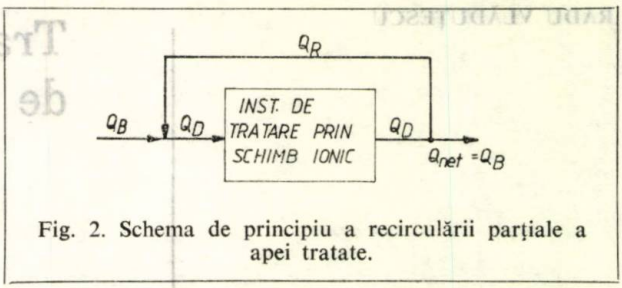


Fig. 2. Schema de principiu a recirculării parţiale a apei tratate.

De exemplu, pentru $Q_B = 30$ m³/h şi $\Sigma_B = 10$ mval/l (caz care nu poate fi rezolvat fără recirculare parţială, sarcina ionică depăşind zona acceptată pentru debitul dat) se determină grafic debitul real al instalaţiei de demineralizare, pentru care produsul $Q\Sigma$ este cuprins în domeniul din figura 1: $Q\Sigma = 300$ val/h şi $Q_D = 100$ m³/h, deci $\Sigma_D = 3$ mval/l.

Într-adevăr, cu datele iniţiale, criteriul hidraulic indică secţiuni de filtrare de 1,5 — 3 m², iar criteriul schimbului ionic stabilea secţiuni necesare de 5 — 9 m². Incompatibilitatea celor două domenii se elimină prin dimensionarea coloanelor pentru 100 m³/h (din care 70 se recirculă), secţiunea necesară aflîndu-se în intervalul 5 . . . 9 m² şi după efectuarea calculului hidraulic.

★

În activitatea de inginerie tehnologică şi proiectare a unor instalaţii de tratare a apei pentru scopuri industriale sau pentru potabilizare, în zone geografice din afara Europei, apar destul de frecvent surse de apă brută (superficiale sau de adîncime) cu salinitate ridicată (30—40 mval/l) — ape preponderent sodice şi clorurate — la care este evident că o primă măsură în vederea realizării coloanelor schimbătoare de ioni este recircularea parţială.

De exemplu, pentru o salinitate iniţială de 30 mval/l se determină, conform relaţiilor (5), (7') şi (8):

$$\frac{Q_D}{Q_B} \cong 5 \ldots 16; \quad \frac{Q_D}{Q_R} \cong 1{,}07 \ldots 1{,}25 \tag{9}$$

Dacă Q_B ($= Q_{net}$) $= 100$ m³/h, atunci $Q_D = 500 \ldots 1600$ m³/h şi $Q_R = 400 \ldots 1500$ m³/h.

Pentru o salinitate de 40 mval/l rezultă:

$$\frac{Q_D}{Q_B} \cong 7 \ldots 22; \quad \frac{Q_D}{Q_R} \cong 1{,}05 \ldots 1{,}17 \tag{10}$$

Dacă $Q_B = 100$ m³/h, atunci $Q_D = 700 \ldots 2200$ m³/h şi $Q_R = 600 \ldots 2100$ m³/h.

Pentru orice salinitate a apei brute, la un ciclu activ de 24 ore, rezultă o salinitate de calcul pentru instalaţia de demineralizare $\Sigma_D \cong 1{,}8 \ldots 6{,}0$ mval/l.

Trebuie subliniat faptul că procedeul recirculării în vederea reducerii salinităţii de calcul nu realizează o economie de reactivi de regenerare şi nici nu conduce la creşterea consumurilor de regenerant. Sarcina ionică fiind, indiferent de gradul de recirculare, constantă (şi anume, cea a apei care intră în instalaţie), regenerarea răşinilor va consuma cantităţile de acid şi sodă cerute de volumul total de ioni reţinut pe ciclu.

Cantitățile de reactivi consumate anual cresc, deci, direct proporțional cu salinitatea apei brute (pentru un debit dat). Pentru ape cu 30—40 mval/l (2—3 g/l) și clorură de sodiu în proporție de peste 70%, acestea au valorile:

$$C_H = (15 \ldots 25)\, Q, t \text{ HCl } 100\%/\text{an}; \quad (11)$$

$$C_{OH} = (18 \ldots 30)\, Q, t \text{ NaOH } 100\%/\text{an}, \quad (11')$$

față de valorile corespunzătoare unei instalații care demineralizează apă cu salinitate medie (400—500 p.p.m.) și duritate temporară în proporție de 50—60% (caz frecvent la instalațiile din țară):

$$C'_H = (2{,}5 \ldots 4{,}0)\, Q, t \text{ HCl } 100\%/\text{an}; \quad (12)$$

$$C'_{OH} = (1{,}2 \ldots 2{,}4)\, Q, t \text{ NaOH } 100\%/\text{an}. \quad (12')$$

În relațiile precedente, Q reprezintă debitul net al instalației și se exprimă în m^3/h.

Instalațiile de preparare a apei potabile nu necesită decît două trepte de demineralizare cu schimbători de ioni, avînd în vedere limita mai largă acceptată pentru salinitate: sub 500 p.p.m. Această condiție se realizează prin cuplajul cationit puternic acid (regenerat în contracurent) — anionit slab bazic, care necesită excese de regenerant foarte reduse. Consumul specific este de 50—60 g HCl 100%/val, respectiv de 60—70 g NaOH 100%/val. În amonte de schimbătorii de ioni, apa brută se pretratează [coagulare sau (și) decarbonatare, urmată de limpezire].

Pentru prepararea apei industriale de calitate ridicată (conductivitate electrică sub 1 μS/cm) este necesară o schemă cationit slab acid — cationit puternic acid — degazor de CO_2 — anionit slab bazic — anionit puternic bazic tip II (regenerat în contracurent), cu varianta cationit puternic acid (regenerat în contracurent) — anionit slab bazic — anionit puternic bazic tip II (regenerat în contracurent). În amonte se prevede o coagulare (în variantă: și decarbonatare) și o limpezire. Consumurile specifice sînt de 60—80 g HCl/val, respectiv de 80—100 g NaOH/val.

Aceste valori relative se încadrează în limitele normale ale instalațiilor convenționale. Pentru ape cu grad ridicat de mineralizare, însă, ele reprezintă consumuri foarte ridicate, așa cum s-a arătat în relațiile (11) și (11'). De exemplu, o instalație de 100 m^3/h necesită 1 500 ... 2 500 t HCl/an și 1 800 ... 3 000 t NaOH/an, ceea ce pune foarte mari probleme economice și de poluare. Prețul de cost al apei demineralizate în aceste condiții se ridică la 30—40 lei/m^3.

Este evident consumul foarte ridicat de reactivi la demineralizarea apelor saline. Dacă, în cazul apelor cu salinitate medie (6—7 mval/l), utilizarea de procedee și tehnologii care reduc consumul de regenerant se recomandă ca un principiu general (în vederea creșterii eficienței economice), în cazul apelor cu săruri depășind 1 g/l, aceste tehnologii noi devin obligatorii (avînd în vedere consumurile foarte mari de reactivi ale soluțiilor convenționale).

De altfel, literatura de specialitate [3, 4] indică existența unei limite de salinitate peste care soluția cu schimbători de ioni nu mai este eficientă economic, recomandîndu-se demineralizarea prin vaporizare. Această limită variază de la o țară la alta, în funcție de prețurile reactivilor, de tehnologiile aplicate, de costul și de calitatea materialelor metalice etc. Se poate afirma că introducerea vaporizatoarelor devine interesantă la salinități peste 1 200 p.p.m., fiind net avantajoasă la ape cu conținut de săruri de 2—3 g/l.

Demineralizarea termică se realizează printr-o evaporare în trepte, pe baza aburului primar de joasă presiune (de exemplu, 2 ata).

În exemplul dat anterior (Q_{net} = 100 m^3/h), instalația conține (într-o anumită variantă tehnologică și constructivă) 12 trepte de vaporizare și consumă circa 10 t/h abur primar de 2 ata, respectiv circa 0,6 t/h abur de 14 ata (pentru ejectorul de vid). Instalația are o greutate totală de circa 300 t.

Apa demineralizată conține 2—10 p.p.m. săruri.

Cheltuielile cu energia termică reprezintă 20—30% din costul apei tratate. Valoarea investiției (respectiv costul amortizării) reprezintă circa 20% din costul apei tratate [5]. Prețul de cost al apei demineralizate prin vaporizare se ridică la 12—15 lei/m^3.

Un procedeu neconvențional de tratare a apelor cu salinitate ridicată îl constituie utilizarea membranelor schimbătoare de ioni, fie în osmoză inversă, fie în electrodializă. Ambele soluții necesită membrane semipermeabile de fabricație specială.

Cheltuielile anuale sînt foarte reduse, în schimb valoarea de investiție depășește mult pe cea a soluțiilor convenționale, depinzînd și de nivelul tehnologic atins în acest domeniu de vîrf al tratării apei.

Pentru prepararea apei demineralizate industriale, se utilizează o schemă cu două trepte înseriate fiecare reducînd salinitatea în proporție de 90%. Se obține astfel o apă cu 20—30 p.p.m. săruri. Pentru prepararea apei potabile este suficientă o singură treaptă, salinitatea finală fiind sub 300 p.p.m.

Presiunea necesară în instalație (care trebuie să depășească mult valoarea presiunii osmotice pentru concentrația de 3 g/l) este de 28 bar. În exemplul dat anterior (Q_{net} = 100 m^3/h), instalația va avea cîte 40 elemente (module) filtrante pe treaptă, fiecare tratînd cîte 2,6 m^3/h și avînd diametrul de 125 mm și lungimea de 1300 mm [6].

Din prezentarea făcută rezultă că apele cu grad ridicat de mineralizare trebuie abordate prioritar sub aspectul economic, în cadrul căruia se vor analiza: valoarea investiției, cheltuielile anuale, tipul și modul de procurare a materialelor, costul reactivilor, utilitățile aflate la dispoziție, cheltuielile pentru evitarea poluării etc. La acest tip de ape, consumurile specifice de reactivi nu mai sînt esențiale, ele încadrîndu-se în limitele uzuale ale instalațiilor care tratează ape „obișnuite". În astfel de cazuri, determinante pentru adoptarea soluției sînt consumurile absolute de materii prime, materiale și energie, care conduc la stabilirea procedeului de tratare adecvat.

Continuare la pag. 1046

TINA COVALIU

Studiul mineralogic al secțiunilor fine de calculi sub tratament cu rășini sintetice schimbătoare de ioni de tip Covalitin

C.Z. 661.183.12: 615.7

Lucrarea prezintă un studiu mineralogic al calculilor trataţi cu Covalitin în comparaţie cu acelaşi studiu al calculilor extraşi operator pentru a demonstra eficienţa medicamentului Covalitin. Concluzia studiului este că în timp ce calculii extraşi chirurgical au o structură macroscopică, omogenă şi regulată, calculii trataţi cu Covalitin sînt neuniformi, neomogeni, cu suprafaţă neregulată şi sînt alcătuiţi din fragmente legate între ele prin matricea organică.

A mineralogical study on the calculi passed under Covalitin therapy as compared to surgically removed calculi was conducted in order to demonstrate the drug efficiency. The surgically removed calculi are rigid, macroscopically homogenous and round in shape while the calculi passed under Covalitin therapy are non-uniform, unhomogenous, irregulator in surface and usually consist of fragments bounded together by the matrix.

В работе представлено минералогическое исследование камней обработанных Ковалитином, по сравнению с таким-же исследованием камней, извлечённых путём операции, с целью демонстрации эффективности действия лекарственного средства Ковалитин.

Выводы исследования состоят в том, что если хирургически извлечённые камни отличаются гомогенной и регулярной микроскопической структурой, то камни, обработанные Ковалитином неоднородны, негомогенны, имеют нерегулярную поверхность и состоят из фрагментов, соединённых друг с другом органической матрицей.

Pentru stabilirea tipului de litiază urinară, cît şi pentru precizarea structurii intime a calculilor urinari se utilizează în prezent multiple metode de investigaţie. Alături de cele uzuale, cum ar fi: determinarea *p*H-ului, examenul sedimentului urinar, examenul radiologic, precum şi examenul chimic al concreţiunilor eliminate spontan sau al calculilor extraşi operator, pentru completarea investigaţiilor în litiaza urinară se recurge la toţi componenţii chimici şi la cei în stare de urme, precum şi la modul lor de cristalizare.

Examinînd compoziţia chimică a 2600 de calculi urinari extraşi operator sau eliminaţi spontan, s-au constatat deosebiri esenţiale la calculii cu compoziţie chimică identică, deosebiri ce se răsfrîng în evoluţia litiazei şi după intervenţia chirurgicală.

Utilizînd în mod curent proba cristaluriei provocate, s-a reuşit să se precizeze în multe cazuri diagnosticul de diateză litiazică în numeroase cazuri de „hematurie microscopică" în observaţie sau în cazuri de „hematurie esenţială" fără prezenţă de cristale în sedimentul obişnuit. În realitate, acestea erau cazuri de litiază urică sau calcică (fig. 1).

Pentru determinarea nu numai calitativă, dar şi cantitativă a componentelor cristalelor eliminate la proba cristaluriei provocate, se foloseşte o metodă

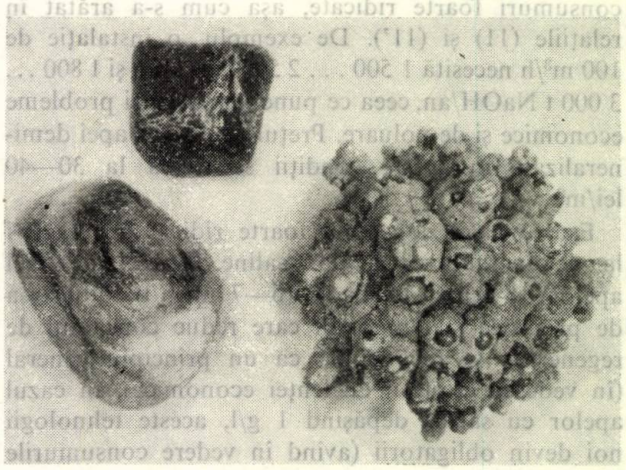


Fig. 1

Dr. chim. TINA COVALIU, Centrul de hematologie — Bucureşti.

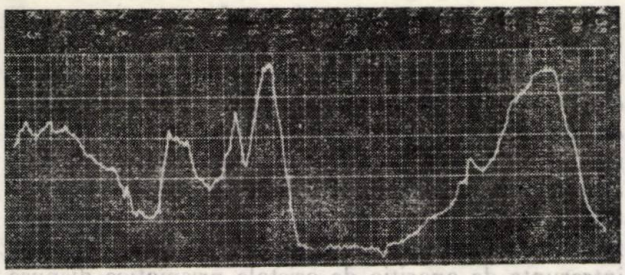


Fig. 2

originală, şi anume: „examenul spectral în infraroşu al reziduului sec urinar". Provocînd cristaluria după această tehnică, la bolnavi cu calculi, înainte de operaţie, s-a constatat că spectrul de adsorbţie în infraroşu al reziduului sec urinar se oglindeşte fidel în tipul de litiază; cristalele eliminate sînt de aceeaşi natură cu cele din compoziţia calculului (fig. 2, 2a) [1].

Totodată, această metodă de investigaţie permite depistarea precoce a tendinţelor de recidivă litiazică, care poate apărea chiar imediat după operaţie. Se constată, de asemenea că, uneori, în urma extragerii calculilor, apar componente noi care iau locul sau se asociază celor existente în urină.

Examenul spectral în infraroşu al reziduului sec urinar din proba cristaluriei provocate poate arăta, prin urmare, atît evoluţia după intervenţia chirurgicală, cît şi apariţia recidivelor, natura lor, atrăgînd totodată atenţia asupra variaţiilor din compoziţia concreţiunilor existente în căile urinare [2].

Avînd în vedere structura complexă a calculilor eliminaţi spontan sau extraşi operator, analiza chimică — indiferent de metoda aplicată — este cu totul insuficientă pentru determinarea exactă a multiplilor componenţi din structura calculilor.

În scopul obţinerii unor informaţii cît mai complete privind aspectele cantitative şi calitative ale compoziţiei calculilor, se foloseşte metoda curentă de analiză spectrală de absorbţie în infraroşu preconizată de Beischer în 1955, metodă care dă relaţii precise asupra ionilor existenţi.

Pentru determinarea cationilor se foloseşte analiza spectrală de emisie în ultraviolet. Pe baza acesteia se constată că la calculii în compoziţia cărora predomină cationul Ca^{++} se găsesc mai multe elemente de ordinul 0,01 (Si, Cu, Al, K, Fe, Mg, Pb) şi ordinul 0,001 (titan, galdoliniu, stronţiu, zinc, argint), cărora se pare, că le revine un rol important în procesul de cristalizare şi, mai ales, de cimentare a calculilor urinari.

În scopul completării studiului compoziţiei calculilor s-a efectuat rontgenodiagrama pulberii de calcul preconizată de Saupe în 1931. Această metodă, permiţînd determinarea cristalografică a componentelor, furnizează indicaţii preţioase asupra tipului de legături chimice ale diferitelor componente din structura calculilor. În acelaşi scop, se foloseşte şi radiomicrografia secţiunilor şlefuite de calculi aplicate direct pe plăci Agfa Mikrat.

Deşi metodele fizico-chimice enunţate asigură determinarea precisă a componentelor calculilor urinari, chiar şi a celor în stare de urme, se constată evoluţii diferite ale unor calculi de compoziţii identice. Acest fapt a îndreptat atenţia asupra structurii intime, a modului de cristalizare şi de formare a diferitelor straturi cristaline.

Studierea diferenţelor în modul de organizare a mineralelor identice din punct de vedere chimic a impus folosirea studiului microscopic cristalografic al secţiunilor şlefuite de calculi urinari.

La Catedra de mineralogie a Universităţii Bucureşti au fost realizate secţiuni fine de calculi cu feţe paralele şi cu grosimea de 0,02 mm, sau şi mai subţiri, atunci cînd calculii urinari aveau o duritate mai mare. La aceste grosimi majoritatea componenţilor sînt transparenţi [3].

Studiul acestor secţiuni executat în lumină paralelă a dat indicaţii privind refrigerenţa, culoarea, forma geometrică a conturului, rapoartele cantitative ale componenţilor.

Studiul în lumină convergentă a furnizat date amănunţite asupra proprietăţilor optice ale componentelor minerale.

Dacă studiul în lumină parelelă arată compuşi diferiţi, dar neputînd fi delimitaţi, studiul în lumină convergentă dă posibilitatea determinării caracterelor optice de detaliu ale componentelor. Astfel, se poate urmări procesul de formare, de creştere sau de întrerupere în dezvoltarea unui calcul (fig. 3 şi 4).

Într-o secţiune subţire de calcul urinar se observă, de obicei, mai multe componente avînd orientări diferite. Pentru studiu au fost alese secţiunile care conţineau componenta dominantă din calcul. Dintre

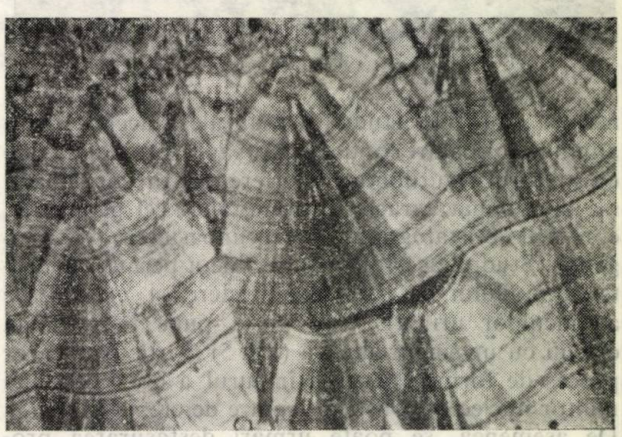


Fig. 3

Fig. 4

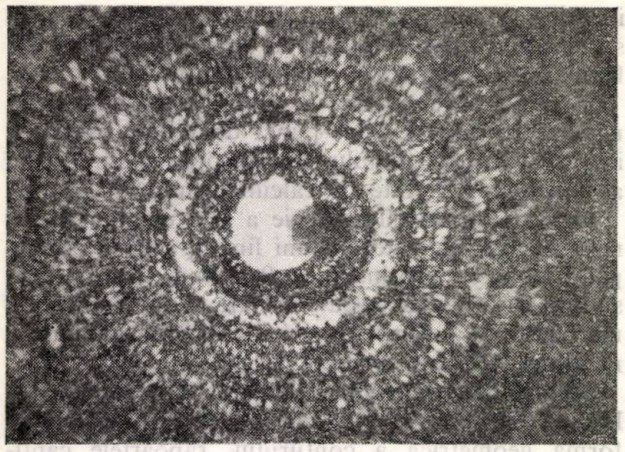


Fig. 5

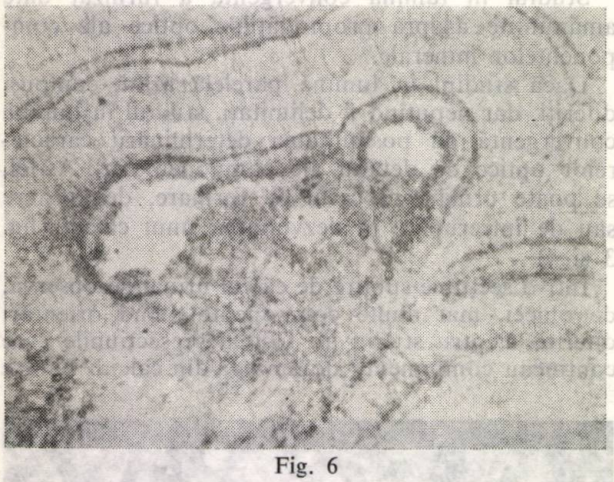


Fig. 6

acestea, au fost studiate, mai ales, acelea cu o anumită orientare optică, care au fost identificate cu ajutorul figurilor de interferență. În continuare, s-a determinat caracterul optic, apoi cel geometric, conturul cristalografic și recunoașterea birefringenței. Studiul acestor secțiuni fine a permis cunoașterea modului de formare, creștere și cristalizare a calculilor urinari. S-au putut pune în evidență calculi cu un singur nucleu (fig. 5) și calculi al căror proces de formare are loc în jurul a două sau mai multor nuclee ce constituie centre de creștere (fig. 6). De asemenea, se poate urmări desfășurarea procesului de formare a unui calcul, sau apariția unor straturi noi, diferite de cele inițiale.

Studiul secțiunilor fine de calculi permite depistarea deosebirilor în procesele de cristalizare, chiar și la calculi cu compoziție chimică identică. Astfel, un calcul renal cu componenta principală oxalat de calciu monohidrat (determinat spectral în infraroșu) și cu elemente în stare de urme (determinate în ultraviolet) a fost studiat în lumină paralelă și convergentă, în secțiuni perpendiculare pe axa mare și pe axa mică. Secțiunea prin centru prezintă un nucleu incolor, de formă aproape circulară, alcătuit din cristale de oxalat de calciu cu forme neregulate, tendința către cristale prismatice și grupări concentrice. Nucleul este înconjurat succesiv de zone alcătuite din depuneri de oxalat de calciu monohidrat sub formă de cristale mici pigmentate în cenușiu. Această succesiune este întreruptă de apariția a numeroase nuclee alcătuite, de asemenea, din cristale dezvoltate de oxalat de calciu monohidratat. Aceste nuclee sînt înconjurate de noi depuneri concentrice cenușii, în timp ce lateral apare un alt nodul de creștere, înconjurînd și aceste zone de oxalat de calciu din cristale prismatice. Complexul descris este urmat de o depunere zonală de straturi din ce în ce mai fine, depuneri întrerupte de apariția de cristale prismatice dispuse radiar. Zonele acestea din ce în ce mai fine sînt întrerupte de zone mai largi dezvoltate, prezentînd în același timp o succesiune de culori între alb-galben, alb-cenușiu și negru (fig. 7).

La calculul descris, secțiunea perpendiculară pe axul mare prezintă o formă de pară, un nucleu central în formă de treflă, alcătuit din cristale dezvoltate de oxalat de calciu cu caracter prismatic ce se termină angular și sînt depuse radiar. Aceste zone succesive circulare sînt întrerupte de apariția unui nou nucleu. Depunerile care, din acest moment, îmbracă nucleul constituie zone din ce în ce mai fine către o depunere alungită (fig. 8).

În secțiunea perpendiculară pe axul mic, se constată un nucleu central de formă neregulată cu depuneri de cristale prismatice aciculare depuse stelar, după care urmează o zonă circulară întreruptă brusc, pentru a apărea o succesiune de zone fine colorate în brun-roșcat și terminate prin zone criptocristaline.

Un alt calcul renal cu compoziția chimică identică cu cel descris anterior (oxalat de calciu mono-

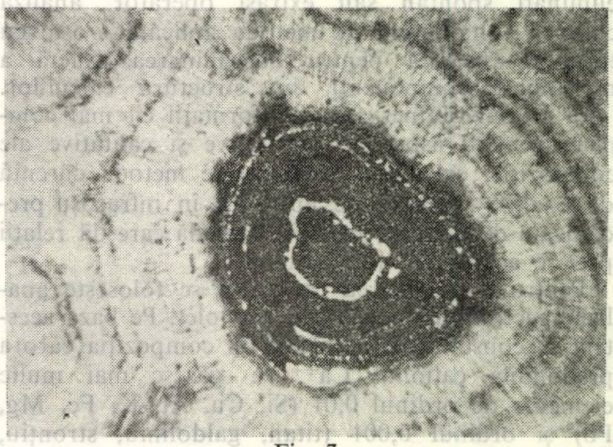


Fig. 7

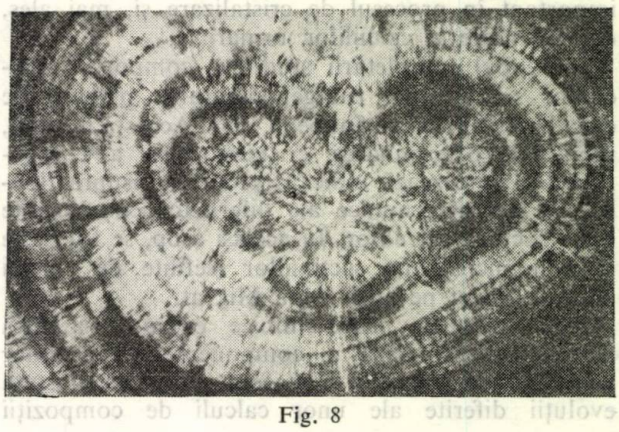


Fig. 8

Fig. 9

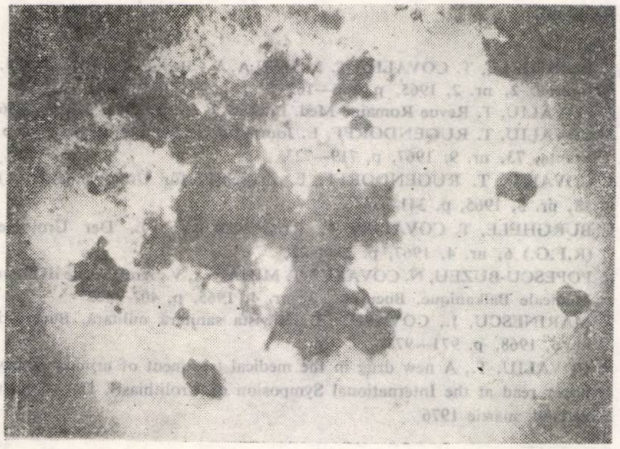


Fig. 10

Fig. 11

hidrat) prezintă structură total diferită: un nucleu central de formă neregulată tinzînd către forma eliptică şi avînd depuneri de substanţă amorfă, după care urmează o zonă fină de oxalat monohidrat (oxalat anhidru). Această zonă se continuă cu depuneri amorfe ce tind către criptocristale, după care urmează o nouă depunere de oxalat, cristale prismatice, depuse perpendicular pe conturul depunerilor amorfe. Apar apoi zone amorfe din ce în

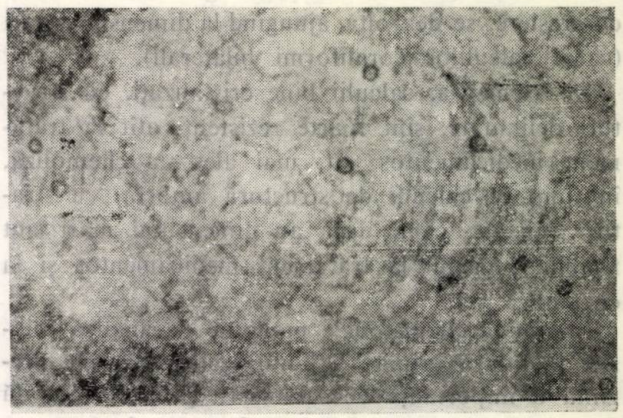


Fig. 12

ce mai mari — substanţa amorfă se depune succesiv în jurul nucleului unic.

După cum reiese din descrierea făcută, doi calculi renali cu compoziţia chimică identică (oxalat de calciu), cu elemente în stare de urme, prezintă structuri cristaline diferite. Unul cu multiple nuclee în dezvoltare continuă cu depuneri de cristale bine dezvoltate, iar celălalt cu un singur nucleu format dintr-o masă amorfă cu structuri, de asemenea, amorfe, alternînd cu straturi slab-cristalizate.

În timp ce primul calcul atinge dimensiuni foarte mari, cel de-al doilea abia ajunge la mărimea unui bob de fasole [4].

Ambii bolnavi ai căror calculi au fost extraşi operator au prezentat un dezechilibru electrolitic foarte accentuat, cu calciu ionic scăzut sub 1,50 mEq/l [5].

În cazul calculilor de compoziţie mixtă, procesul de cristalizare este foarte complex. Astfel, un calcul ureteral de fosfat de Ca, fosfat de Mg, oxalat de Ca şi carbonat de Ca cu elemente rare: Cu, Ti, Fe (0,0001) prezintă, în ordinea formării lor, un nucleu de oxalat de calciu alcătuit din cristale larg dezvoltate, de dimensiuni mari, urmat de cristale din ce în ce mai mari, cu forme ideoforme rombice perfect transparente, lipsite de incluziuni, cu culori de birefringenţă ridicate. Cristalele de fosfat şi carbonat frecvent crescute constituie depuneri radiari cu ritmicitate constantă. Fosfatul formează grupuri lamelare aşezate neregulat.

Structurile concentrice se reunesc pentru a constitui formaţii sferoidale, alteori penate formînd nuclee noi. Întreaga depunere de carbonat-fosfat este străpunsă de cristale de oxalat.

Diferenţele structurale existente la calculii urinari au un ecou larg asupra evoluţiei litiazei. Astfel, în timp ce calculii formaţi în jurul unui nucleu ating dimensiuni mari, procesul de cristalizare oprindu-se la o mică distanţă de nucleu, calculii formaţi pe multiple nuclee, avînd mai multe centre

de creştere, se dezvoltă, ajungînd la dimensiuni mari (cazul calculilor coraliformi bilaterali).

De asemenea, calculii bine cristalizaţi, cu structuri delimitate, sînt foarte rezistenţi atît la tratament medicamentos, cît, mai ales, la chemoliză, în timp ce calculii de structură amorfă, cu straturi nefixate, chiar dacă au dimensiuni mari sînt friabili, sensibili la tratament medicamentos şi la chemoliză.

Împreună cu metodele moderne de analiză folosite în litiaza urinară, studiul secţiunilor fine prezintă o importanţă deosebită. În primul rînd, dă informaţii asupra modului de formare şi creştere a calculilor, iar în al doilea rînd, furnizează date privind procesul de cristalizare.

Cunoaşterea modului de dezvoltare a calculilor urinari, alături de studiul echilibrului ionic constituie metode precise în stabilirea tipului de litiază şi a evoluţiei acesteia.

A fost utilizat studiul secţiunilor fine de calculi pentru a se vedea diferenţa dintre structura calculilor renali extraşi operator şi a calculilor renali eliminaţi sub tratament cu Covalitin [6].

Calculii extraşi operator prezintă, fără excepţie, structurile menţionate. Calculii eliminaţi sub tratament cu Covalitin macroscopic sînt neomogeni, friabili, cu aspect de burete (fig. 9, 10).

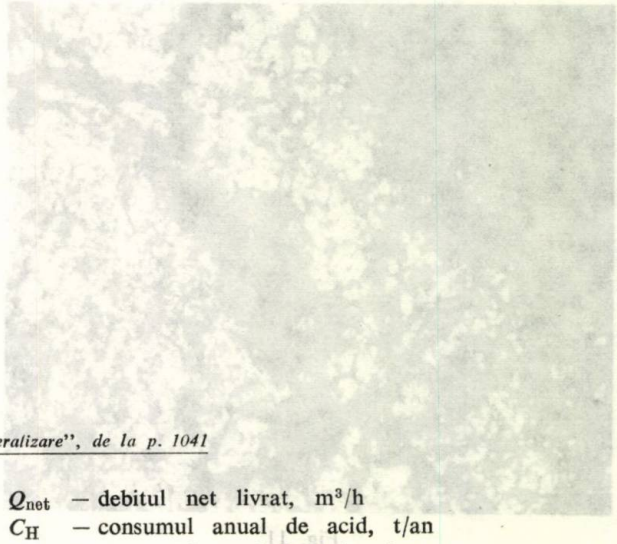
În masa calculului se observă restant matricea (partea organică) (fig. 11).

De asemenea, secţiunile fine ale acestor calculi eliminaţi sub tratament cu Covalitin constituie o dovadă că răşina sintetică schimbătoare de ioni, preparată după tehnologia originală, favorizează expulzarea acestor calculi din căile urinare prin modificarea structurii intime a calculilor. Astfel, dintr-un nucleu dur cu compoziţia şi consistenţa rocilor calcaroase, se transformă într-o masă amorfă fără consistenţă şi care se elimină fără a provoca bolnavilor colici, dureri (fig. 12). [7, 8].

Bibliografie

1. BURGHELE, T. COVALIU, T. MIHAILA, V., Revue Roumaine. Med. Interne. **2**, nr. 2, 1965, p. 155—162
2. COVALIU, T. Revue Romaine Med. Interne, **1**, nr. 3, 1964, p. 259—266
3. COVALIU, T. RUGENDORFF, E. Journal d'Urologie et de Nefrologie Franţa, **73**, nr. 9, 1967, p. 719—723.
4. COVALIU, T. RUGENDORFF, E. Zeitschrift für Urologie (R.D.G.) **58**, nr. 5, 1965, p. 341—344.
5. BURGHELE, T. COVALIU, T. RUGENDORFF, E. Der Urologie (R.F.G.) **6**, nr. 4, 1967, p. 234—238.
6. POPESCU-BUZEU, N. COVALIU, T. MIHAILA, V., Archives de IIUnion Médicale Balkanique, Bucureşti, **3**, nr. 4, 1965, p. 407—422
7. MARINESCU, I., COVALIU, T., Revista sanitară militară, Bucureşti nr. 6, 1968, p. 971—975.
8. COVALIU, T., A new drug in the medical treatment of urinary stones paper read at the International Symposion of Urolithiasis, Davos, Swit zerland, martie 1976

Intrat în redacţie: 26.II.1982



Urmare la articolul: R. Vlăduţescu „Tratarea apelor cu grad ridicat de mineralizare", de la p. 1041

Notaţii

$Q\Sigma$ — sarcina ionică orară, val/h
CVU — capacitatea volumică utilă, val/m³
τ — durata ciclului activ, h
Q — debitul de apă tratată, m³/h
w — viteza de lucru, m/h
H — înălţimea stratului de schimbător de ioni, m
$\varnothing D$ — diametrul coloanei, mm
Σ — salinitatea apei, val/m³
Q_B — debitul de apă brută, m³/h
Σ_B — salinitatea apei brute, val/m³
Q_D — debitul de apă care se demineralizează, m³/h
Σ_D — salinitatea apei care se demineralizează, val/m³
Q_R — debitul recirculat, m³/h
Q_{net} — debitul net livrat, m³/h
C_H — consumul anual de acid, t/an
C_{OH} — consumul anual de sodă, t/an.

Bibliografie

1. HELD, H. D., Kühlwasser, Vulkan-Verlag, Essen, 1970, p. 48—49
2. FODOR, C., Energetica, **23**, nr. 2, 1975, p. 59
3. MOŢOIU, C., Centrale termo şi hidroelectrice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 191
4. NEGULESCU, L. şi FODOR, C., Tratarea apei şi regimul chimic în centralele electrice, Inst. politehnic Bucureşti, 1980, p. 210—217
5. * * * Sasakura Engineering. MES-Desalination Plant. Informare tehnică.
6. * * * Degrémont. Mémento technique de l'eau, Paris, 1978, p. 352—360.

Intrat în redacţie 21.IX.1981

LIVIU MIHAIL BĂLOIU
SANDA VIŞAN
ION COSTOV

Dozarea unor hidrocarburi aromatice şi a acizilor sulfonici corespunzători din soluţii uzate de acid sulfuric

C.Z. 628.543 : 543.062

Se propune o metodă pentru analiza unor ape reziduale provenite din tehnologia de sulfonare a hidrocarburilor aromatice. Soluţiile conţin, în afară de circa 40—50% acid sulfuric, mici cantităţi de hidrocarbură, precum şi de acid arilmonosulfonic. Hidrocarbura se dozează spectrofotometric, prin extracţie cu acetat de etil, utilizînd benzile din jurul valorii de 270 nm. Acidul arilmonosulfonic se dozează adăugînd un colorant organic bazic, Astraviolet 3R, extrăgînd complexul format în benzen şi măsurînd spectrofotometric concentraţia acestuia la 565 nm. Metoda a fost aplicată la soluţiile conţinînd toluen şi acid p-toluensulfonic, precum şi la cele ce conţin p-nitrotoluen şi acid p-nitrotoluensulfonic, în ultimul caz sensibilitatea fiind mult mai bună atît la dozarea hidrocarburii, cît şi a acidului. Diferenţa de sensibilitate s-a explicat prin prezenţa grupei nitro, care are benzi foarte intense în UV şi care conferă compusului cu Astraviolet 3R o constantă de stabilitate şi o constantă de distribuţie mai mari pe seama unei polarizabilităţi sporite.

A method is proposed for the analysis of industrial waste waters from the aromatic hydrocarbon sulphonation technologies. The solutions contain 40—50% H_2SO_4 as well as small amounts of aromatic hydrocarbon and aryl-monosulphonic acid. The hydrocarbon is spectrophotometrically determined by extraction with ethyl acetate using the absorbtion bands in the 270 nm region. The aryl-sulphonic acid is spectrophotometrically determined using a basic dyestuff Astraviolett 3R, by extracting the complex acid-dyestuff in benzene and measuring the absorbance at 565 nm. The method was applied to solutions containing toluene and p-toluene-sulphonic acid and also to solutions containing p-nitrotoluene and p-nitrotoluene-2-sulphonic acid, the latter system showing a much better sensibility to both hydrocarbon and aryl-sulphonic acid. The difference was justified by the presence of the —NO_2 group, which shows a much more intense absorbtion band in the UV region and which leads to higher stability constant and partition constant of the dyestuff arylsulphonate.

Предлагается метод анализа сточных вод процесса сульфирования ароматических углеводородов. Воды содержат около 40—50% серной кислоты, а также небольшое количество углеводорода и арилмоносульфоновой кислоты. Углеводород дозируется спектрофотометрически, экстракцией этилацетатом, используя полоса около 270 нм. Арилмоносульфоновая кислота дозируется в присутствии основного органического красителя Astraviolett 3R экстрагируя в бензоле образующийся комплекс и измеряя спектрофотометрически его концентрацию при 565 нм. Метод применялся для растворов, содержащих толуол и п-толуолсульфоновую кислоту, а также для растворов, содержащих п-нитротолуол и п-нитротолуолсульфоновую кислоту. В последнем случае чувствительность метода гораздо лучше, при дозировке как углеводорода, так и кислоты, которая имеет очень сильные полосы в УФ области и придает соединению с Astraviolett 3R большие константы стабильности и распределения из-за большей поляризуемости.

În scopul obţinerii industriale a acizilor monosulfonici ai hidrocarburilor aromatice, se tratează hidrocarbura cu acid sulfuric concentrat, apoi masa de reacţie se diluează cu apă rece. Acidul sulfonic obţinut precipită şi se filtrează, hidrocarbura nereacţionată formînd o fază care se separă [1]. Faza apoasă este constituită dintr-o soluţie de 40—50% acid sulfuric, care însă mai conţine în mici cantităţi atît hidrocarbură iniţială, cît şi acid sulfuric.

În vederea valorificării acidului sulfuric, impurităţile trebuie înlăturate, iar primul pas în acest sens îl reprezintă dozarea impurificatorilor prezenţi. Me-

Ing. LIVIU MIHAIL BĂLOIU şi dr. ing. SANDA VIŞAN, Academia de Studii Economice — Bucureşti. Facultatea de economia industriei, construcţiilor şi transporturilor.
Ing. ION COSTOV, Institutul de cercetări şi proiectări pentru epurarea apelor reziduale — Bucureşti.

toda folosită uzual la controlul procesului de sulfonare [2] presupune o titrare cu o bază, pînă cînd se obține suma acid sulfuric și acid arilsulfonic, urmată de o dozare gravimetrică sau volumetrică [3] a acidului sulfuric liber cu ajutorul unei sări de bariu. Adoptarea acestei metode prezintă o seamă de dezavantaje, între care volumul mare de operații, implicit timp lung de analiză, precum și imposibilitatea dozării componenților prezenți în urme.

Lucrarea prezintă o metodă care, făcînd apel la extracții succesive și măsurători spectrofotometrice, permite dozarea cu ușurință a impurificatorilor din soluția de acid sulfuric. Metoda a fost testată pe două sisteme: toluen — acid toluensulfonic (APTS) și *p*-nitrotoluen — acid *p*-nitrotoluen-2-sulfonic (APNTS).

Partea experimentală

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică. Colorantul este produs de firma Bayer-Leverkusen și a fost utilizat, în toate determinările, sub forma unei soluții apoase 0,2%. Spectrele în UV și VIS s-au înregistrat pe un spectrofotometru SPECORD UV-VIS, iar absorbanțele în vizibil s-au măsurat cu un spectrocolorimetru SPECOL 10. Atît în UV, cît și în VIS s-a lucrat cu cuve avînd grosimea de 1 cm. Măsurătorile de *p*H s-au executat cu un *p*H-metru tip SIEBOLD, cu electrod de sticlă; modificările de *p*H s-au obținut prin adăugarea unor mici cantități din soluții diluate de H_2SO_4, respectiv NH_4OH.

Rezultate și discuții

1. Principiul metodei

Soluțiile de analizat conțin hidrocarbura liberă și acidul sulfonic corespunzător, în acid sulfuric. Ambii compuși aromatici prezintă benzi de absorbție în domeniul ultraviolet, ale căror maxime se plasează între 34 000 și 40 000 cm^{-1}, după cum se arată în tabelul 1. Deoarece soluția de acid sulfuric nu mai

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SPECTRALE ALE HIDROCARBURILOR AROMATICE ȘI ALE ACIZILOR ARILSULFONICI STUDIAȚI, ÎN APĂ ȘI ACETAT DE ETIL

Compusul	Apa		Acetat de etil	
	frecvența, cm^{-1}	k	frecvența, cm^{-1}	k
p-Nitrotoluen	34 800	8 650	36 500	10 400
APNTS	36 000	8 150	—	—
Toluen	38 220	302	38 150	327
	37 280	256	37 200	307
APTS	38 220	317	—	—
	37 280	214	—	—

conține în principiu alți impurificatori, suma hidrocarbură plus acid arilsulfonic s-ar putea citi direct din absorbanța măsurată în ultraviolet, pe baza relației:

$$A = (k_1C_1 + k_2C_2)d \qquad (1)$$

unde:

A este absorbanța citită;
k_i — coeficienții de absorbanță molară ai celor doi componenți;
C_i — concentrațiile lor;
d — grosimea cuvei.

În tabelul 1 se remarcă o deplasare a maximului de absorbție al *p*-nitrotoluenului la introducerea grupării sulfonice, dar legea Lambert-Beer se respectă pentru orice punct al spectrului, nu numai pentru maxim.

Relația (1) arată că s-ar putea obține direct compoziția soluției prin simpla înregistrare a spectrului și măsurarea absorbanței în două puncte. Această metodă poate fi însă afectată de erori mari și, în plus, nu dă nici o indicație cu privire la eventuala prezență a altor impurificatori. De aceea, s-au elaborat metode spectrofotometrice de dozare a fiecărui component în parte, relația (1) fiind utilizată doar în final ca un control orientativ al rezultatelor.

Pentru dozarea hidrocarburii aromatice s-a făcut apel la un solvent nepolar care o extrage selectiv, concentrația sa fiind apoi citită din spectrul în UV al soluției neapoase obținute.

Pentru dozarea acidului arilsulfonic s-a utilizat un colorant organic bazic, perechea de ioni formată fiind apoi extrasă într-un solvent organic în care colorantul singur nu se extrage, iar concentrația s-a determinat măsurînd spectrofotometric, în vizibil, absorbanța colorantului extras în faza organică. Se evită astfel interferența hidrocarburii, care se extrage și ea în acest solvent; pe de altă parte se mărește considerabil (de regulă cu unul—două ordine de mărime) sensibilitatea metodei, pe seama absorbanțelor molare mari ale coloranților.

2. Dozarea hidrocarburii aromatice

Prin extracție cu un solvent nepolar, hidrocarbura aromatică trece în faza organică, în timp ce acizii sulfonici, care sînt acizi tari, disociați în ioni, rămîn în faza apoasă.

Încercări preliminare au indicat acetatul de etil ca fiind un solvent potrivit. Acetatul de etil, care este transparent în UV începînd de la 39 500 cm^{-1}, extrage cantitativ atît toluenul, cît și nitrotoluenul, așa cum rezultă și din datele prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

TESTAREA ACETATULUI DE ETIL CA SOLVENT PENTRU EXTRACȚIA SELECTIVĂ A HIDROCARBURILOR AROMATICE

Compoziția soluției	Proba nr:				
	1	2	3	4	5
p-Nitrotoluen inițial	0,03	—	0,08	—	0,03
APNTS inițial	—	0,03	—	0,08	0,08
p-Nitrotoluen în faza apoasă (final)	—	—	—	—	—
APNTS în faza apoasă (final)	—	0,03	—	0,788	0,793
p-Nitrotoluen în faza organică	0,0303	—	0,08	—	0,0301
APNTS în faza organică	—	—	—	—	—

Concentrațiile sînt exprimate în milimoli/l

Spectrele în acetat de etil prezintă, față de cele în apă, deplasări spre numere de undă mai mici, precum și o ușoară creștere a coeficientului de absorbanță molară (tabelul 1).

Practic, pentru determinarea conținutului de hidrocarbură aromatică s-a procedat în modul următor:

a. Dozarea *p*-nitrotoluenului. Într-o pîlnie de separare de 100 cm³ s-au introdus 25 cm³ probă apoasă acidă, peste care s-au adăugat 25 cm³ acetat de etil. S-a agitat timp de 2 min, s-au separat fazele și s-a citit absorbanța fazei organice la 36 500 cm^{-1} față de acetatul de etil pur, în martor. Pentru cuve cu grosimea de strat de 1 cm, concentrația *p*-nitrotoluenului este dată de relația:

$$C = \frac{1}{10\,400} A^{36500} \qquad (2)$$

unde C este concentrația molară.

Relația (2) este valabilă pentru concentrații molare cuprinse între $1 \cdot 10^{-5}$ și $1 \cdot 10^{-4}$.

În cazul toluenului, sensibilitatea metodei este mult redusă, întrucît benzile au coeficienți de absorbanță molară de circa 30 de ori mai reduse (ceea ce se explică prin faptul că în acest caz se măsoară benzile de absorbție ale nucleului benzenic, în timp ce la *p*-nitrotoluen benzile nucleului sînt acoperite de banda grupării nitro, mult mai intensă). Ca atare, metoda a fost ușor modificată, determinările fiind făcute după cum urmează:

b. Dozarea toluenului. Într-o pîlnie de separare se introduc 50 cm³ probă apoasă acidă, peste care se adaugă 10 cm³ acetat de etil. Se agită timp de 2 min, se separă fazele și se citește absorbanța fazei organice față de o probă-martor ce conține acetat de etil pur, la 38 150 cm^{-1}. Concentrația toluenului se stabilește în acest caz cu relația:

$$C = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{327} \cdot A^{38150} \qquad (3)$$

unde simbolurile au semnificațiile din relația (2), iar n reprezintă raportul dintre volumele fazei apoasă și organică utilizate la extracție — în cazul nostru $n = 5$. Metoda permite dozarea toluenului în concentrații molare cuprinse între $1 \cdot 10^{-4}$ și $1 \cdot 10^{-3}$ moli/l, utilizînd cuve de 1 cm.

3. Dozarea acizilor monosulfonici

Ionii monovalenți cu volum mare, atît cei anorganici de tip ioni complecși, cît și cei organici, se pot doza colorimetric prin cuplare cu un colorant organic bazic sau acid, în funcție de sarcina ionului de dozat, urmată de extracția perechii de ioni într-un solvent nepolar, în care colorantul în forma sa uzuală nu se extrage. Ca exemple se pot cita dozarea ionului $GaCl_4^-$ cu Rodamina B, cu verde malachit, precum și cu mulți alți coloranți organici bazici [3] sau dozarea tensidelor de tip alchilsulfați cu albastru de metilen [4].

Pentru dozarea acizilor arilsulfonici s-a utilizat drept colorant Astraviolett 3R [clorură de 1-metil-2-(*p*-dietilaminostiren)-3,3′dimetilindol] utilizat anterior cu succes la dozarea ionului dicianoaurat (I) printr-o tehnică similară [5]. Ca solvent de extracție s-a folosit benzenul.

În scopul stabilirii condițiilor de dozare s-au făcut, pentru fiecare acid sulfonic în parte, extracții în benzen pornind de la soluții apoase ce conțineau aceleași cantități de acid sulfonic și colorant, acesta din urmă în mare exces, variind doar *p*H-ul soluției. Spectrele de absorbție înregistrate indică un maxim de absorbție constantă la 565 nm, pentru un domeniu de *p*H cuprins între 3,5 și 9. La *p*H-uri mai acide, în benzen se extrage o altă specie colorată, ce prezintă un spectru cu totul diferit, dar care trece în faza organică și în absența acidului arilsulfonic, fiind deci o formă neionică a colorantului. La *p*H-uri mai mari decît 9, soluția apoasă se decolorează și devine opalescentă. Din acest punct de vedere, ambele sisteme studiate au prezentat comportări absolut similare; mai mult decît atît, se regăsește întocmai comportarea în funcție de *p*H a sistemului conținînd dicianoaurat (I). Explicația constă în faptul că variația în funcție de *p*H este dictată doar de colorant. Anionul de dozat, care în toate cele trei cazuri este anionul unui acid tare, are doar rolul de a compensa sarcina pozitivă a colorantului, permițînd astfel extracția perechii de ioni în solventul nepolar.

Ca urmare a celor constatate, toate determinările s-au făcut în continuare pornind de la soluții cu un *p*H neutru, iar citirile absorbanțelor fazei benzenice s-au făcut la 565 nm.

S-a trecut apoi la stabilirea cantității de reactiv necesară pentru a deplasa total spre dreapta echilibrul de formare a perechii de ioni colorant-arilsulfonat. În acest sens, la cantități constante de acid sulfonic s-au adăugat cantități crescînde de colorant, pînă ce absorbanța fazei organice a devenit constantă. Rezultatele obținute pentru cei doi acizi arilsulfonici studiați sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

DETERMINAREA CANTITĂȚII DE REACTIV

Absorbanța	Colorant 0,2%, cm³						
	1	2	3	4	5	6	7
9 μg APNTS	0,135	0,200	0,250	0,260	0,270	0,270	0,270
0.49 mg APTS	0,110	0,175	0,217	0,260	0,315	0,355	0,355

După cum se poate constata din tabel, pentru *p*-toluensulfonat sînt necesari minimum 6 cm³ colorant la maximum 0,5 mg acid în probă; pentru *p*-nitrotoluensulfonat sînt necesari minimum 5 cm³ soluție de colorant la maximum 10 μg acid arilsulfonic. În cazul ambelor sisteme se remarcă excesul foarte mare de colorant necesar, iar în cazul acidului *p*-toluensulfonic și concentrația mare a acestuia, necesare pentru deplasarea echilibrului. Datele sugerează că legăturile formate au un caracter predominant ionic și că gradele de disociere sînt mari. Această constatare este susținută și de comparația între spectrul colorantului înregistrat în apă și spectrele compușilor extrași în benzen, comparație care arată că spectrul colorantului nu se modifică la cuplarea cu anionul arilsulfonic, ușoara deplasare care se observă fiind datorată doar schimbării polarității solventului, com-

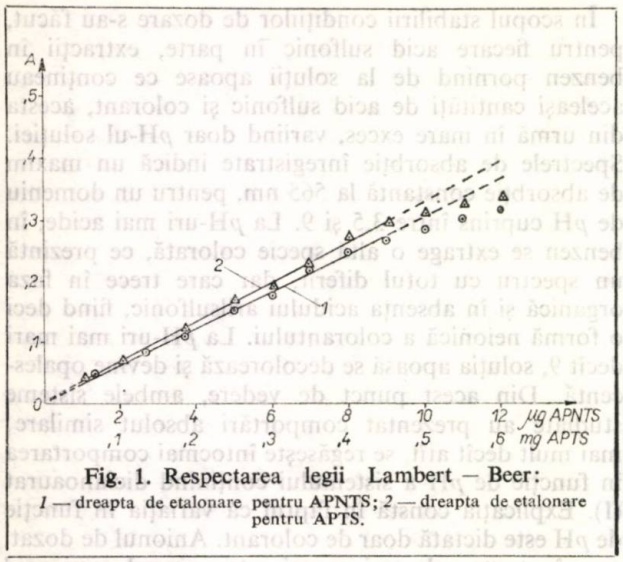


Fig. 1. Respectarea legii Lambert — Beer:
1 — dreapta de etalonare pentru APNTS; *2* — dreapta de etalonare pentru APTS.

portare care este din nou întru totul similară celei a sistemului cu dicianoaurat (I).

Pentru verificarea respectării legii Lambert — Beer s-au preparat soluții apoase cu *p*H neutru ce conțineau cantități crescătoare din fiecare din acizii arilsulfonici, peste care s-a adăugat o cantitate constantă de colorant, cea stabilită în determinările anterioare. Probele au fost extrase în benzen, apoi absorbanțele s-au citit la 565 nm în cuve de 1 cm grosime. Rezultatele, prezentate în figura 1, arată că relația concentrație — absorbanță este respectată în domeniul 1—10 μg acid *p*-nitrotoluensulfonic în probă și în domeniul 0,05—0,4 mg acid *p*-toluensulfonic în probă.

Analiza comparativă a datelor prezentate în figura 1 pentru cele două sisteme scoate în evidență, pe de o parte, faptul că excesul de reactiv este în ambele cazuri la limită, ceea ce se explică prin gradul înalt de disociere a perechilor de ioni în soluție apoasă, și, pe de altă parte, diferența mare de sensibilitate a celor două metode: pentru acidul *p*-nitrotoluensulfonic, absorbanța de 0,13 corespunde la o concentrație în soluția apoasă din care s-a făcut extracția de 4,3 mg APNTS/l, adică $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar în cazul acidului *p*-toluensulfonic corespunde unei concentrații în soluția apoasă finală de 0,18 g/l, adică circa $1 \cdot 10^{-3}$ M. Diferența de sensibilitate nu se poate explica decît pe baza unor constante de stabilitate și a unor constante de distribuție apă — benzen diferite pentru cele două sisteme, întrucît, așa cum s-a arătat, absorbanța măsurată se datorește exclusiv colorantului și este independentă de anionul care a facilitat extracția. Privită din acest punct de vedere, diferența de sensibilitate poate fi justificată, întrucît anionul *p*-nitrotoluensulfonat, fiind mai voluminos și mai ușor polarizabil decît anionul *p*-toluensulfonat, va facilita în mai mare măsură extracția în benzen a perechii de ioni.

Pentru a dovedi cu date cantitative aceste afirmații, s-au calculat constantele de distribuție apă—benzen și constantele de stabilitate în fază apoasă a celor două perechi de ioni.

Constanta de distribuție s-a calculat utilizînd metoda dublei extracții [6], respectiv executînd două extracții succesive din aceeași soluție apoasă. Valorile constantelor de distribuție obținute cu ajutorul relației:

$$P = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \tag{4}$$

unde:

P este constanta de distribuție apă — benzen;
A_1 — absorbanța fazei benzenice la prima extracție;
A_2 — absorbanța celei de-a doua extracții,

sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE DISTRIBUȚIE

Compusul	A_1	A_2	P
APNTS	0,201	0,132	0,523
	0,215	0,140	0,536
	0,295	0,195	0,513
Valoare medie			0,524
APTS	0,180	0,172	0,046
	0,200	0,192	0,042
	0,275	0,262	0,0496
Valoare medie			0,046

Se poate observa că într-adevăr între cele două constante de distribuție apare o diferență remarcabil de mare și că, în general, ambele sînt mici.

Constantele de stabilitate au fost determinate cu relația [7]:

$$K = \frac{A'/k}{C - (A'/k)(1 + 1/P)PS - (A'/k)(P + 1)} \tag{5}$$

unde:

K este constanta de stabilitate;
A' — absorbanța unei probe în care echilibrul de formare a perechii de ioni nu este total deplasat către dreapta;
C — concentrația colorantului în soluția apoasă din care s-a făcut extracția, moli/l;
S — concentrația acidului arilsulfonic în soluția apoasă din care s-a făcut extracția, moli/l;
k — coeficientul de absorbanță molară al colorantului în faza organică, coeficient care se determină la rîndul său cu relația:

$$k = \frac{1}{d} \frac{P}{P + 1} \frac{A}{S} \tag{6}$$

unde:

d este grosimea cuvei, cm;
A — absorbanța unei probe în care echilibrul de formare a perechii de ioni este total deplasat către dreapta.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 5, ele confirmînd ipotezele făcute.

Tabelul 5

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE STABILITATE

Compusul	S	C	A	k *
APNTS	$4{,}3.\ 10^{-6}$	$5{,}4.\ 10^{-4}$	0,135	1055
	$4{,}3.\ 10^{-6}$	$10{,}8.\ 10^{-4}$	0,200	1285
	vol. medie			1170
APTS	$0{,}51.\ 10^{-3}$	$1{,}64.\ 10^{-3}$	0,217	30,2
	$0{,}51.\ 10^{-3}$	$2{,}70.\ 10^{-3}$	0,315	27,2
	vol. medie			28,7

* În calcul s-a luat $k = 2 \cdot 10^5$ și pentru P valorile prezentate anterior

Pe baza determinărilor anterioare s-a elaborat următoarea metodă de dozare a acizilor arilsulfonici studiați:

Într-o pîlnie de separare de 50 cm³ se introduc:

a) 1—5 cm³ soluție de analizat care conține în total 1—10 μg APNTS sau 1—4 cm³ soluție de analizat, cu un conținut de 0,05—0,4 mg APTS; soluțiile ambilor acizi trebuie să aibă un *p*H cuprins între 3,5 și 9;

b) 5 cm³ soluție apoasă 0,2% Astraviolet 3R, în cazul APNTS, sau 6 cm³ soluție apoasă 0,2% Astraviolet 3R, în cazul APTS;

c) apă distilată pînă la un volum total de 10 cm³.

Se agită ușor, apoi se introduc 10 cm³ benzen, se agită energic timp de 1 min, se separă fazele și se trece faza benzenică în cuva spectrofotometrului, măsurîndu-se absorbanța la 565 nm față de o probă-martor ce conține benzen curat. Curbele de etalonare se obțin în mod similar.

Determinările pot fi împiedicate de prezența în soluție a unor anioni complecși (care dacă sînt monovalent negativi se extrag în benzen alături de colorant, iar dacă au sarcini superioare precipită cu acesta, scăzîndu-i astfel concentrația), a altor acizi arilsulfonici sau arilcarboxilici, a substanțelor tensioactive, în special a celor anionice.

Concluzii

S-a elaborat o metodă ce permite dozarea din soluții apoase a unei hidrocarburi aromatice însoțită de acidul arilsulfonic corespunzător. În acest scop, hidrocarbura se extrage cu acetat de etil și se dozează prin spectrofotometrie în UV, iar acidul arilmonosulfonic se extrage la rîndul său în benzen cu ajutorul unui colorant organic bazic și se dozează fotometrînd colorantul extras. Din spectrul în UV al probei apoase inițiale se poate estima suma celor doi componenți, care ulterior se dozează fiecare în parte. O eventuală neconcordanță între valorile obținute se poate datora prezenței altor componenți în sistem, și anume a acidului arildisulfonic (care nu se extrage nici în acetat de etil, nici cu coloranți bazici), dacă absorbanța soluției apoase inițiale este mai mare decît suma celor doi componenți dozați, sau a altor specii monovalent negative cu volum mare, dacă, dimpotrivă, absorbanța soluției apoase inițiale indică valori mai mici decît cele găsite pentru hidrocarbura aromatică și acidul arilsulfonic.

Bibliografie

1. WINNACKER, K., WEINGAERTNER, E., „Tehnologie chimică organică", 3, Ed. tehnică, București, 1959, p. 40.
2. VOROJTOV, N. N., „Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților" Ed. tehnică, București, 1954, p. 106.
3. POPA, GR., MOLDOVEANU, S., „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed. tehnică, București, 1969, p. 118.
4. * * * STAS 7576/1966.
5. ARMEANU, V., BĂLOIU, L. M., Analyt. Chim. Acta, **44**, 1969, p. 230.
6. ARMEANU, V., OANCEA, S., RUSENESCU, S., BĂLOIU, L. M., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 925.
7. BĂLOIU, L. M., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1065.

Intrat în redacție: 10. X. 1981

recenzii

*** * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Osmium. Supplement Volume 1. Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Osmiu. Volumul suplimentar 1. Springer Verlag, Berlin, 1980.**

Primul volum Gmelin despre osmiu a apărut în anul 1939, iar în suplimentul acesta se sintetizează literatura publicată între 1939 și finele anului 1978, cuprinzînd chiar unele lucrări publicate în 1979. Autorii sînt W. P. Griffith (Anglia), cunoscut ca autor al unei cărți despre metalele platinice rare și al mai multor lucrări din chimia osmiului și C. J. Raub (R.F.G.). Volumul este scris în întregime în limba engleză.

Primele două capitole tratează osmiul metalic și aliajele sale. Obținerea osmiului de înaltă puritate este de dată recentă, astfel că datele din literatura mai veche sînt considerate nesigure. Metalul manifestă o puternică afinitate pentru oxigen (proprietate ciudată pentru un element din grupa metalelor platinice); din acest motiv prepararea metalului în stare pură și a aliajelor sale este dificilă.

Capitolele 3 și 4 tratează combinațiile osmiului. Acest element manifestă numeroase stări de oxidare, de la -2 la $+8$. Dintre compușii osmiului interes deosebit prezintă tetraoxidul OsO_4 și derivații polinucleari metal-carbonilici. În capitolul 3 se tratează compușii simpli: oxizi, hidroxizi, halogenuri, sulfuri, seleniuri, carburi, fosfuri etc. Capitolul 4 este consacrat compușilor coordinativi ai osmiului, cu liganzi care conțin oxigen, azot, sulf, fosfor, arsen ca donori, inclusiv liganzii organici. Compușii organometalici ai osmiului vor constitui obiectivul unui alt volum.

Această lucrare este o monografie exhaustivă a combinațiilor osmiului și oferă într-un spațiu restrîns o sinteză cuprinzătoare a chimiei acestui element. Indicațiile bibliografice complete deschid accesul spre literatura originală, în cazul în care specialistul are nevoie de date mai amănunțite decît cele cuprinse în volum.

I. HAIDUC

ALECSANDRU PAVEL

Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. I

C.Z. 662.749

Se prezintă rezultatele experimentale privind caracteristicile fizico-mecanice și, deci, comportarea sub sarcină pentru materialul de bază (oțel cu molibden) al camerelor de cocsare, ușor fisurate în zona de rezemare sau în apropierea unor inele transversale, după 97 000 și, corespunzător, 115 000 ore de serviciu. Pentru exploatarea în continuare, se schițează un program de reparație, încercare și supraveghere tehnică.

The experimental data regarding the physico-mechanical characteristics and the behaviour under load for the basic material (molibdenum steel) of the coking ovens slightly cracked in the prop area or in the neighbourhood of some transversale rings after 97000 and 115000 operation hours, respectively, are presented. A mending programme is suggested including testing and technical control.

Излагаются экспериментальные данные по физико-механическим показателям, а значит поведению под нагрузкой основного материала (молибденовая сталь) камер коксования, слегка растрескиванных в зоне опор или вблизи поперечных колец, после 97000 и, соответственно, 115000 часов работы. Для дальнейшей эксплуатации намечается программа ремонта, проверки и технического надзора.

Camerele de cocsare, care fac obiectul acestei lucrări și care — în număr de cîte 1 ... 4 — sînt integrate în instalațiile tehnologice petrochimice moderne de cocsare întîrziată, fiind aparate identice din punct de vedere constructiv, sînt de tipul celei exemplificate în figura 1 și au următoarele caracteristici tehnice principale: diametrul interior tehnologic — $D_{it} = 5\,000$ mm la bază și 5 010 mm la vîrf; diametrul exterior al mantalei cilindrice — $D_e = 5\,060$ mm; grosimea totală a peretelui mantalei cilindrice — $s_1 = 30$ mm la bază și 25 mm la vîrf; grosimea totală a peretelui fundurilor tronconic (inferior) și semisferic (superior) — $s_{1f} = 30$ mm; grosimea totală a peretelui fundului (capacului) domului — $s_{1f} = 20$ mm; adaosurile de grosime pentru coroziune — $s_c = 5$ mm; coeficientul de rezistență al sudurilor (executate manual) — $\varphi = 0{,}85$; înălțimea mantalei (părții) cilindrice — $H_c = 20\,000$ mm; înălțimea totală a camerelor — $H_t = 26\,300$ mm; pasul inelelor transversale (de rigidizare) — $L_c = 1\,200$ mm; diametrul nominal al gurilor de vizitare (descărcare) — Dn = 1 800 mm; temperaturile tehnologice caracteristice maxime — $t_{max} = 480$°C la fund (bază) și 460°C la vîrf; temperatura de calcul al peretelui metalic — $t = t_{calc} = 500$°C; presiunile tehnologice maxime (de lucru și de calcul) — $p = 3{,}5$ bar $= 0{,}35$ N/mm² la fund (bază) și 2,0 bar $= 0{,}20$ N/mm² la vîrf; presiunea de încercare hidraulică la rece — $p_{inc} = p_p = 12$ bar $= 1{,}2$ N/mm²; mediul tehnologic (de lucru) — hidrocarburile grele; diagrama convențională a unui ciclu de fabricație a cocsului de petrol — conform celei redate în figura 2, camerele funcționînd alternativ*; durata de serviciu de calcul — $\tau_s = 100\,000$ h; materialul de bază al peretelui metalic — tablă din oțel pentru recipiente, aliat cu molibden, de tipul oțelului 16Mo3 — STAS 2883/3—76; rezistența admisibilă de calcul al materialului de bază — $\sigma_a = \sigma_f = \sigma^{500}_{1/100\,000} = 61$ N/mm²; capacitatea geometrică (nominală) a unei camere de cocsare — $V = 500$ m³.

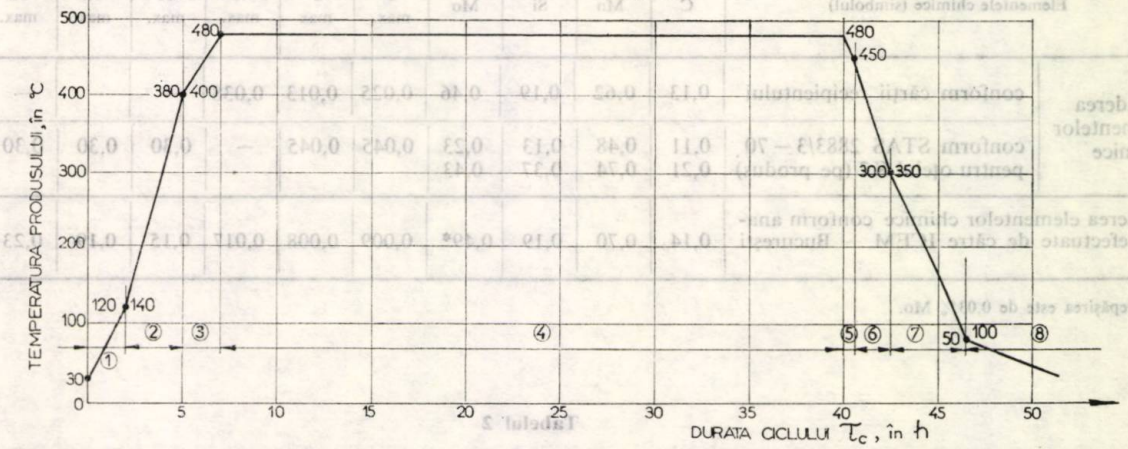
Ulterior, în urma apariției unor cîmpuri de fisuri, sistemul de rezemare al camerelor de cocsare a fost înlocuit cu altul (fig.3), perfecționat, sudura crenelată dintre fustă și manta înlocuindu-se cu o sudură inelară uniformă și continuă, iar fusta prevăzîndu-se cu o serie inelară de șlițuri longitudinale [1]. Pînă la această din urmă primă reparație, în mod efectiv, camerele de cocsare funcționaseră sub sarcină 97 000 h.

Pentru a se studia materialul de bază al camerelor de cocsare, după 97 000 h de serviciu, s-a dispus de două probe de tablă groasă ($s_1 = 30$ mm), prelevate prin găurire din virola 2 (fig. 1): una $\varnothing = 140$ mm și alta cu $\varnothing = 150$ mm. Probele respective au fost poansonate, pe ele trasîndu-se în mod

* Inițial s-au presupus cicluri de funcționare (fabricație) de aproximativ 24 h.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de petrol și gaze—Ploiești.

Fig. 2. Diagrama convenţională (etalon) a unui ciclu de fabricaţie a cocsului de petrol: *1* — încălzirea cu abur a camerei de cocsare (1—2 h); *2* — schimbarea camerelor (2) de cocsare (1,5—3,0 h); *3* — idem; *4* — reacţia tehnologică (26—40 h, în funcţie de tipul materiei prime, respectiv a hidrocarburilor grele); *5* — liniştirea camerei; *6* — striparea cu abur (circa 2 h); *7* — răcirea cu apă (3—4 h); *8* — tăierea şi evacuarea cocsului de petrol.



distinct (printr-o linie perenă) direcţia generatoarei mantalei*. S-au efectuat următoarele determinări: analiza chimică, ale cărei rezultate sînt date în tabelul 1; determinarea unor caracteristici elastice şi mecanice de scurtă durată, ale cărei rezultate sînt centralizate în tabelul 2; analiza microstructurală de rutină, executată pe eşantioane longitudinale şi transversale, şi, de asemenea, examinarea (la microscopul cu baleiaj a) suprafeţei de rupere a epruvetei de rezistenţă (încercate la 20°C).

Analizîndu-se rezultatele obţinute după 97 000 de ore de serviciu efectiv sub sarcină, s-au putut formula următoarele concluzii principale:

* Verificările ulterioare au indicat faptul că fibrajul tablelor era orientat inelar, deci corect.

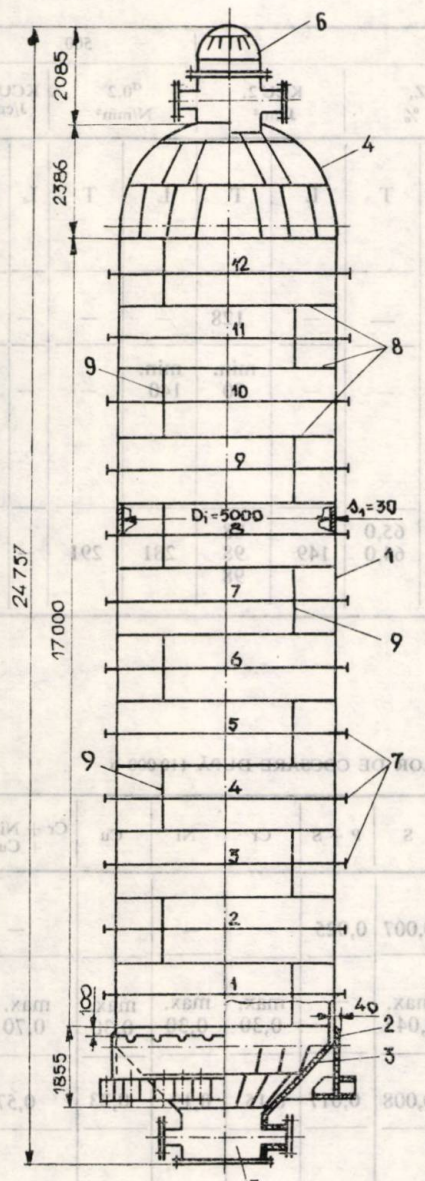


Fig. 1. Camera de cocsare. Schiţă exemplificativă: *1* — mantaua cilindrică, executată din virole (1,2,3,...); *2* — piciorul autoportant; *3* — — fundul tronconic; *4* — fundul semisferic; *5* — gura de descărcare (vizitare); *6* — domul; *7* — inelele practicate la semiînălţimea virolelor; *8* — sudurile transversale; *9* — — sudurile longitudinale.

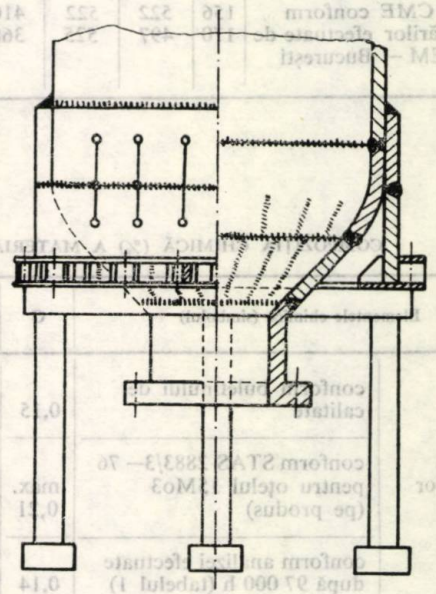


Fig. 3. Soluţia constructivă îmbunătăţită a sistemului de rezemare al camerelor de cocsare.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ (%) A MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 97 000 h

Elementele chimice (simbolul)		C	Mn	Si	Mo	P max.	S max	P + S max.	Cr max.	Ni max.	Cu max.	Cr + Ni + + Cu max.
Ponderea elementelor chimice	conform cărții recipientului	0,13	0,62	0,19	0,46	0,025	0,013	0,038	—	—	—	—
	conform STAS 2883/3 — 70 pentru oțelul K7 (pe produs)	0,11 0,21	0,48 0,74	0,13 0,37	0,23 0,43	0,045	0,045	—	0,30	0,30	0,30	0,70
Ponderea elementelor chimice conform analizei efectuate de către ICEM — București		0,14	0,70	0,19	0,49*	0,009	0,008	0,017	0,15	0,19	0,23	0,57

* Depășirea este de 0,03% Mo.

Tabelul 2

UNELE CARACTERISTICI ELASTICE ȘI MECANICE DE SCURTĂ DURATĂ ALE MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 97 000 h

Temperatura de încercare, °C		20											500			
Caracteristici mecanoelastice (simbolul și unitățile de măsură)		HB	σ_r, N/mm²		$\sigma_{0,2}$, N/mm²		δ_5, %		Z, %		KCU 2, J/cm²		$\sigma_{0,2}$ N/mm²		KCU 2, J/cm²	
Direcția prelevării epruvetelor față de fibraj (L — longitudinal; T — transversal)		—	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
Valorile CME	conform cărții recipientului	—	—	510	—	—	—	30	—	—	—	128	—	—	—	—
	conform STAS 2883/3— 70 pentru oțelul K 7	—	—	440 530	—	min. 270	—	min. $\frac{1000}{\sigma_r}$, min. 18,8	—	—	—	min. 70	min. 140	—	—	—
Valorile CME conform determinărilor efectuate de către ICEM — București		156 170	522 497	522 525	410 368	413 382	25,2 26,4	26,0 25,6	65,0 70,0	65,0 64,0	149	88 98 98	281	291	—	77 76 85

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ (%) A MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 110 000 h

Elementele chimice (simbolul)		C	Mn	Si	Mo	P	S	P + S	Cr	Ni	Cu	Cr + Ni + + Cu
Ponderea elementelor chimice	conform buletinului de calitate	0,15	0,63	0,23	0,48	0,018	0,007	0,025	—	—	—	—
	conform STAS 2883/3— 76 pentru oțelul 15Mo3 (pe produs)	max. 0,21	0,48 0,84	0,13 0,37	0,23 0,43	max. 0,045	max. 0,045	—	max. 0,30	max. 0,30	max. 0,30	max. 0,70
	conform analizei efectuate după 97 000 h (tabelul 1)	0,14	0,70	0,19	0,49	0,009	0,008	0,017	0,15	0,19	0,23	0,57
Ponderea elementelor chimice conform analizei efectuate de către ICEM — București		0,14	0,63	0,22	0,50	0,009	0,010	0,019	0,15	0,20	0,23	0,58

Tabelul 4

UNELE CARACTERISTICI ELASTICE ŞI MECANICE DE SCURTĂ DURATĂ ALE MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 110 000 h

Temperatura de încercare, °C		20										500			
Caracteristicile mecanoelastice (simbolul şi unităţile de măsură)		HB	σ_r, N/mm²		$\sigma_{0,2}$, N/mm²		δ_5, %		Z, %		KCU 2, J/cm²		$\sigma_{0,2}$, N/mm²		KCU 2, J/cm²	
Direcţia prelevării epruvetelor faţă de fibraj (L — longitudinal; T — transversal)		—	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
Valorile CME	conform buletinului de calitate	—	—	480	—	—	—	30	—	—	—	104	—	—	—	—
	conform STAS 2883/3-76 pentru oţelul 16Mo3	—	—	440 530	—	min. 270	—	min. 19	—	—	—	min. 70	—	min. 150	—	—
	conform determinărilor efectuate după 97 000 h (tabelul 2)	156 170	522 497	522 525	410 368	413 382	25,2 26,4	26,0 25,6	65,0 70,0	65,0 64,0	149	98 98 98	281	291	— —	77 76 85
Valorile CME conform determinărilor efectuate de către ICEM-Bucureşti		161 170	554 547	518 514	421 420	378 390	24,0 25,8	24,4 22,8	70,0 71,0	67,0 67,0	175(E) 137(I)	41(E) 95(I)	322 326	289 293	119(E) 90(I)	65(E) 76(I)

Notă: E, I — pentru epruvete prelevate de partea exterioară, respectiv interioară, a peretelui (virolei) camerei de cocsare.

1) materialul de bază al virolei *2* şi, deci, al camerelor de cocsare examinate era un oţel echivalent cu oţelul K 7 — STAS 2883/3—70;

2) valorile rezistenţei de rupere σ_r la rece (20°C) erau la limita superioară a celor prescrise pentru oţelul K 7 şi depăşeau cu 15 N/mm² valoarea corespunzătoare menţionată în buletinul de livrare;

3) atît la rece (20°C), cît şi la cald (500°C), valorile limitei tehnice de curgere $\sigma_{0,2}$ erau superioare celor minime prescrise pentru oţelul K 7, buletinul de livrare fiind alb din acest punct de vedere;

4) faţă de datele buletinului de livrare, lungirea la rupere δ_5 şi rezilienţa KCU 2, la rece (20°C), aveau valori mai mici — cu 11% şi, respectiv, cu 26,6% —, însă şi la acest nivel ele le depăşeau pe cele minime prescrise pentru oţelul K 7;

5) în unele microzone, microstructura eşantioanelor examinate prezenta separări de carburi şi perlită neomogenă (atît globulizată, cît şi lamelară) de-a lungul rosturilor grăunţilor de ferită; de aceea s-a considerat că microstructura dată era modificată — într-o anumită măsură — faţă de cea iniţială;

6) în ansamblu, materialul de bază al camerelor de cocsare nu-şi epuizase capacitatea de utilizare sub sarcină din punctul de vedere al rezistenţei statice de scurtă durată; în timpul utilizării sale anterioare, oţelul respectiv a suferit, însă, unele transformări structurale şi, deci, utilizarea sa ca atare în continuare trebuia făcută cu anumite precauţii; se impunea, în mod special, un control atent şi permanent al temperaturii de lucru a peretelui metalic, care nu trebuia să depăşească 490°C.

1. *Observaţii.* De remarcat că temperatura tehnologică maximă a unui ciclu de cocsare (fig. 2) se situează în preajma limitei superioare a temperaturii de utilizare recomandate pentru oţelul în discuţie.

2. De reţinut de asemenea, că nu s-au efectuat determinări privind caracteristicile mecanice de lungă durată, ceea ce nu a îngăduit emiterea unor consideraţii utile şi extrem de necesare referitoare la comportarea şi, deci, la prelungirea duratei de serviciu în condiţii de fluaj a camerelor de cocsare.

După 110 000 de ore de serviciu efectiv sub sarcină, s-a dispus de alte două probe de tablă groasă (s_1 = = 30 mm), ambele cu ∅ 155 mm, prelevate prin găurire din aceeaşi virolă *2*.

Repetîndu-se determinările şi analizîndu-se rezultatele corespunzătoare (tabelele 3 şi 4), s-au putut formula următoarele concluzii principale suplimentare:

7) compoziţia chimică a materialului de bază corespundea celei atestate prin buletinul de calitate şi celei indicate în tabelul 1 (conform determinărilor efectuate în prima etapă), marca respectivă de oţel fiind apropiată de marca 16Mo3—STAS 2883/3—76 şi fiind echivalentă cu marca nordamericană ASTM A—204, Grade B;

8) valorile caracteristicilor elastice şi mecanice de scurtă durată ale materialului de bază erau corespunzătoare, faţă de prevederile standardului pentru oţelul 16Mo3 şi, practic, erau comparabile (similare) cu cele consemnate — pentru materialul în stare neutilizată — în buletinul de calitate şi cu cele indicate în tabelul 2 (conform determinărilor efectuate în prima etapă);

9) valorile lungirii la rupere δ_5 erau, totuşi, mai mici cu circa 20% faţă de cele corespunzătoare stării iniţiale şi cu circa 8% faţă de cele obţinute în prima etapă (tabelul 2);

10) valorile rezilienţei KCU 2, determinate la temperatura $t_n = 20°C$ pe numai două epruvete

transversale, nu corespundeau în totalitate prevederilor standardului pentru oțelul cu marca 16Mo3, una dintre valori fiind sub nivelul minim admis (41 J/cm², față de min. 70 J/cm²)*;

11) față de cele consemnate la punctul 5, microstructura materialului examinat a mai prezentat următoarele modificări: a) globulizarea completă a carburilor din perlită; b) diminuarea compactității agregatelor perlitice, respectiv alterarea → desfacerea acestor agregate; c) ocuparea, într-o proporție mai mare, a rosturilor grăunților de ferită cu carburi precipitate; d) precipitarea de carburi în unii dintre grăunții de ferită;

12) în ansamblu, materialul de bază al camerelor de cocsare nu-și epuizase — nici de această dată — capacitatea de utilizare sub sarcină din punctul de vedere al rezistenței statice de scurtă durată, cu toate că modificările structurale de la punctul 11 au determinat efecte negative, resimțite în valorile δ_5 și, mai ales, KCU 2;

13) ca urmare a celor menționate la punctul 12, s-a apreciat** ca fiind posibilă prelungirea exploatării în continuare a camerelor de cocsare, însă aceasta numai în limitele intervalului strict necesar pentru pregătirea înlocuirii camerelor respective și numai cu aplicarea unor măsuri tehnice corespunzătoare privind:

— controlul temperaturii peretelui metalic și, mai ales, al presiunii de lucru, care nu trebuia să depășească prevederile respective din cartea recipientului;

— evitarea oricăror solicitări prin șoc la temperatura ambiantă și, în special, la temperaturi joase (prin evitarea reparațiilor în sezonul rece).

După 115 000 de ore de serviciu efectiv sub sarcină, s-a mai dispus, pentru a se studia materialul de bază al altei camere de cocsare (vecine cu cealaltă), de o carotă cu ∅ 310 mm, cu $s_1 = 25$ mm, prelevată din virola nr. *11* (fig. 1). Carota respectivă (fig. 4) includea o fisură (centrală) pătrunsă, longitudinală, care intersecta sudura de colț a unui inel (suport) de consolidare transversală și care avea o lungime de circa 150 mm. De această dată s-au efectuat*** următoarele lucrări: examinarea defectoscopică nedistructivă complexă — radiografică, ultrasonică și cu pulberi magnetice —, aceasta în vederea precizării zonei de extindere a defectelor (fisurilor) de continuitate ale materialului în discuție; analiza chimică, ale cărei rezultate sînt date în tabelul 5; determinarea unor caracteristici elastice și mecanice de scurtă durată, ale cărei rezultate sînt centralizate în tabelul 6; efectuarea mai multor serii de încercări de încovoiere prin șoc (tabelul 7) și de încovoiere pe dorn; determinarea durității Vickers; analize metalografice pe probe neatacate (pentru precizarea conținutului de incluziuni nemetalice) și atacate cu nital 2% (în vederea aprecierii modului de evoluție a microstructurii oțelului dat, ca urmare a utilizării sale îndelungate sub sarcină); analize fractografice ale suprafețelor de rupere (fisurare) ale epruvetelor încercate la încovoiere prin șoc; analize macrostructurale ale suprafețelor metalului fisurat (crăpat) și ale zonei cu suduri. Interpretarea rezultatelor obținute a permis formularea următoarelor concluzii principale:

1) după compoziția sa chimică, oțelul (franțuzesc) constituind materialul de bază al camerei de cocsare se încadra în limitele prescrise pentru oțelul nord-american ASTM A-204, Grade B (table), care este de tip 16Mo5 și este apropiat de oțelul românesc 16Mo3 — STAS 2883/3—76*;

* Ultimele două mărci diferă numai prin conținutul de molibden: 0,41 ... 0,64%, față de 0,23 ... 0,43% (tabelul 5).

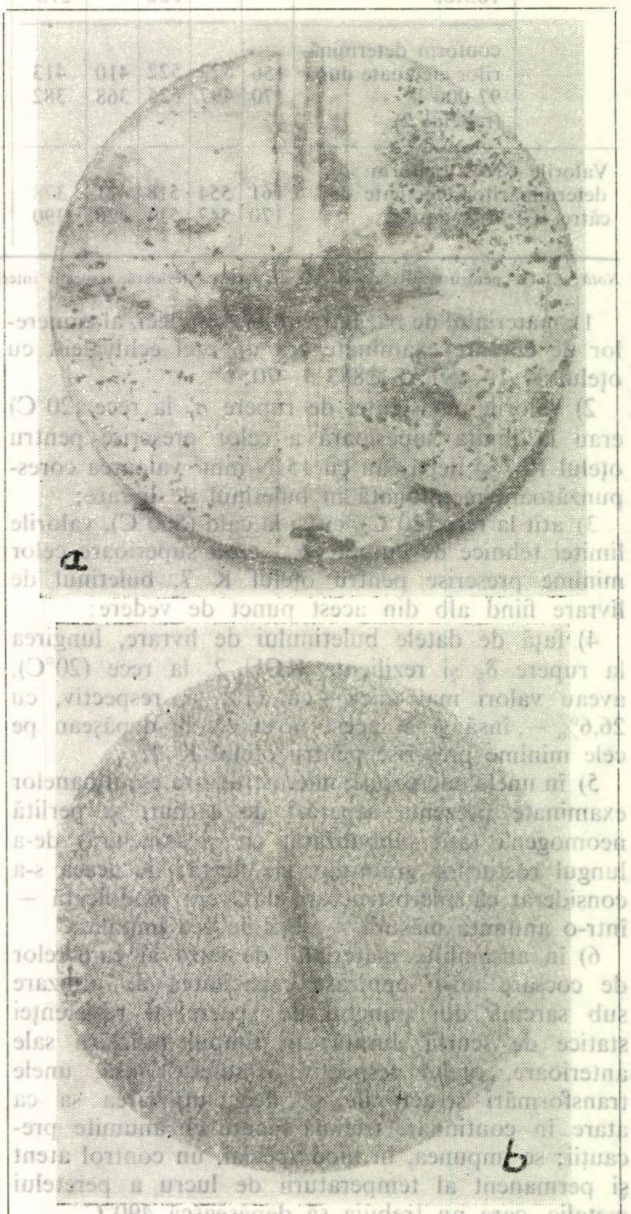


Fig. 4. Carota prelevată din virola nr. *11* a camerei de cocsare (după decapare în soluție de acid azotic 10%):
a — suprafața exterioară; *b* — suprafața interioară.

* ICEM București nu a putut efectua contraverificări, din lipsă de material pentru încercări (pe epruvete). După cum rezultă din tabelul 4, valorii minime singulare în discuție îi corespundea o scădere a rezilienței cu circa 61% față de starea inițială.

** Deși nici în această etapă nu s-au efectuat determinări privind caracteristicile mecanice de lungă durată.

*** Conform prevederilor standardelor naționale (STAS) în vigoare.

Tabelul 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ (%) A MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 115 000 h

Elementele chimice (simbolul)		C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	V
Ponderea elementelor chimice	conform datelor certificatului de calitate	0,14	0,25	0,60	0,02	0,009	0,48	—	—
	conform STAS 2883/3—76 pentru oțelul 16Mø3 (pe produs)	max. 0,21	0,13 0,37	0,48 0,84	max. 0,045	max. 0,045	0,23 0,43	—	—
	conform normelor (standardelor) nord-americane pentru oțelul ASTM A—204, Grade B, care este de tip 16Mø5	max. 0,20	0,13 0,32	0,90	max. 0,035	max. 0,040	0,41 0,64	—	—
Ponderea elementelor chimice conform analizei efectuate de către ICEM — București		0,13	0,21	0,60	0,015	0,010	0,52	0,14	0,04

Tabelul 6

UNELE CARACTERISTICI ELASTICE ȘI MECANICE DE SCURTĂ DURATĂ ALE MATERIALULUI DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 115 000 h

Temperatura de încercare, °C		20				500			
Caracteristicile mecanoelastice (simbolul și unitățile de măsură)		σ_r, N/mm²	$\sigma_{0,2}$, N/mm²	δ_5, %	Z, %	σ_r, N/mm²	$\sigma_{0,2}$, N/mm²	δ_5, %	Z, %
Valorile CME	conform datelor certificatului de calitate	490	—	30	—	—	—	—	—
	conform STAS 2883/3-76 pentru oțelul 16Mo3*	430 520	min. 265	min. 19	—	—	min. 147	—	—
	conform normelor (standardelor) nord-americane (ed. 1974) pentru oțelul ASTM A-204, Grade B, care este de tip 16Mo5	485 586	276	min. 21	—	—	—	—	—
Valorile CME conform determinărilor efectuate de către ICEM — București	**	507 492	388 364	24 25	64 65	401 386	287 285	22 19	58 62
	*	487 502	350 355	24 24	62 62	360 382	259 260	22 18	56 58

* Pentru epruvetele prelevate transversal
** Pentru epruvetele prelevate longitudinal.

Tabelul 7

CARACTERISTICILE EVIDENȚIATE PRIN ÎNCERCĂRI DE ÎNCOVOIERE PRIN ȘOC PENTRU MATERIALUL DE BAZĂ AL CAMERELOR DE COCSARE DUPĂ 115 000 h

Temperatura de încercare, °C		20	500	0	—
Caracteristicile evidențiate prin încercări de încovoiere prin șoc (simbolul și unitățile de măsură)		KCU 2, J/cm²	KCU 2, J/cm²	KV, J	—
Valorile caracteristicilor	conform datelor certificatului de calitate	130,8	—	—	—
	conform STAS 2883/3-76 pentru oțelul 16Mo3	min. 69,0	—	min. 27,0	transversal
	conform normelor (standardelor) nord-americane (ed. 1974) pentru oțelul ASTM A-204, Grade B, care este de tip 16Mo5	—	—	—	—
Valorile caracteristicilor conform determinărilor efectuate de către ICEM — București		29,4 50,0—63,7 Transversal	69,6—84,3 Transversal	3,9—7,8 Longitudinal	suprafețele de rupere au caracter fragil 100%

Tabelul 8

CARACTERISTICILE MECANICE DE FLUAJ STANDARDIZATE PENTRU OȚELUL MOLIBDEN 16Mo3

Marca oțelului, conform STAS 2883/3—76	Temperatura peretelui metalic, °C	σ_f, N/mm²		σ_d, N/mm²	
		$\sigma_{1/10\,000}$	$\sigma_{1/100\,000}$	$\sigma_{r/10\,000}$	$\sigma_{r/100\,000}$
16Mo3 (TABLE)	450	215	166	303	239
	460	198	146	277	196
	470	182	125	252	164
	480	165	106	227	138
	490	148	89	196	116
	500	132	73	167	95
	510	115	58	145	73
	520	98	46	118	58
	530	84	36	100	47

2) caracteristicile mecanice de scurtă durată la temperatură normală (20°C) corespundeau prevederilor standardizate atît pentru oțelul ASTM A-204, Grade B (16MØ5), cît și pentru oțelul 16Mo3 — STAS 2883/3—76, valoric ele aflîndu-se la nivelul certificatului de calitate;

3) limita tehnică de curgere $\sigma_{0,2}$ la temperatura de 500°C corespundea prevederilor standardizate pentru oțelul 16Mo3;

4) lungirea la rupere δ_5 avea valori care corespundeau prescripțiilor standardizate atît pentru oțelul 16Mo3, cît și pentru oțelul 16Mo5, însă valorile respective erau cu circa 20% mai mici decît cele menționate în certificatul de calitate pentru virola *11*;

5) reziliența KCU 2 la temperatură normală (+20°C) era cu 5... 27% sub valoarea minimă prescrisă pentru oțelul 16Mo3—STAS 2883/3—76 și cu 25—50% mai mică decît cea consemnată în certificat pentru virola *11* (în starea inițială); pentru oțelul ASTM A-204, Grade B (16Mo5), nu se cunoșteau prescripții în acest sens;

6) energia de rupere KV la temperatura de 0°C avea valori catastrofal de mici față de cele minime impuse pentru oțelul 16Mo3—STAS 2883—3/76; de remarcat că pentru oțelul ASTM A-204, Grade B (16Mo5) și pentru oțelul franțuzesc în discuție nu se cunoșteau prescripții în acest sens;

7) suprafețele de rupere ale epruvetelor cu crestătură atît în U cît și în V, încercate la încovoiere prin șoc la temperaturile normală și de 0°C, au prezentat casuri de tip fragil 100%; aceleași suprafețe ale epruvetelor cu crestătură în U, încercate prin șoc la temperatura de 500°C, au prezentat casuri mixte, de tip fragil—tenace;

8) microstructura era constituită din ferită și perlită (80/20), cu grăunte real de punctaj 6... 7 (conform STAS 5949—71), însă unii grăunți de perlită aveau punctaj ce ajungea pînă la 3*;

9) pe contururile majorității grăunților de ferită s-au constatat precipitări de carburi dispuse continuu, iar în unele zone au apărut și formațiuni înguste de perlită, primele indicînd îmbătrînirea materialului analizat ca urmare a solicitării sale îndelungate în serviciu; dealtfel, aceasta explica tenacitatea modestă a oțelului respectiv și, deci, caracterul fragil al ruperilor prin șoc de la punctul 7;

10) punctajul incluziunilor nemetalice, în materialul de bază cercetat, s-a încadrat în limitele admise în mod obișnuit pentru oțelurile de calitate;

11) ca urmare a celor menționate anterior privind — în principal — starea materialului de bază al celei de-a doua camere de cocsare, anumiți factori autorizați au propus încetarea exploatării camerei respective.

Observație. De remarcat că nici acum nu s-au efectuat determinări privind caracteristicile mecanice de lungă durată (fluaj, oboseală), ceea ce nu a îngăduit emiterea unor considerații practice referitoare la o eventuală prelungire a duratei de serviciu a camerei de cocsare în discuție.

Valorile standardizate ale limitei tehnice de fluaj σ_f și cele ale rezistenței tehnice de durată σ_d sînt date — în conformitate cu prevederile incluse în STAS 2883/3—76 — în tabelul 8 pentru o temperatură a peretelui metalic $t \in [450, 530]$ °C [2, 3].

În tabelul 9 se indică valorile standardizate (conform STAS 2883/3—76) ale limitei tehnice de curgere $\sigma_{0,2}$ pentru oțelul românesc 16MØ3 și valorile normate (conform cu [4]) ale rezistenței admisibile σ_a pentru oțelul nordamerican ASTM A—204, Grade B, de tip 16MØ5, toate în funcție de temperatura metalului, respectiv în condiții de solicitare mecanică sau termomecanică.

* Perlita în grăunți grosolani, cu intrînduri de ferită aciculară (structură Wiedmanstätten), indică supraîncălzirea tablei virolei *11* în timpul tratamentului termic efectuat de producătorul camerei de cocsare.

Tabelul 9

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A LIMITEI TEHNICE DE CURGERE PENTRU OȚELUL ROMÂNESC 16Mo3 ȘI A REZISTENȚEI ADMISIBILE PENTRU OȚELUL NORD-AMERICAN DE TIP 16Mo5

Temperatura, °C	200	250	300	⩽ 343	350	371	399	400	427	450	454	482	500	510	538
Oțelul românesc 16Mo3 — STAS 2883/3-76															
$\sigma_{0,2}$, N/mm², min.	235	215	183	—	176	—	—	166	—	162	—	—	142	—	—
Oțelul nord-american ASTM A-204/SA-204, Grade B (16Mo5)															
σ_a, N/mm², max.	—	—	—	121	—	121	121	—	121	—	117	94	—	56	33

Notaţii

D_{it}	reprezintă	diametrul interior tehnologic în secţiunea de referinţă, mm;
D_i	—	diametrul interior în secţiunea transversală de referinţă, de rezistenţă şi stabilitate mecanice, mm;
D_e	—	diametrul exterior în secţiunea de referinţă, mm;
D, Dn	—	diametrul, în general, şi diametrul nominal în secţiunea de referinţă, mm;
$s_1 = s + s_c$	—	grosimea totală a peretelui mantalei cilindrice, mm;
$s_{1f} = s_f + s_c$	—	grosimea totală a peretelui fundului, mm;
$s = s_1 - s_c$	—	grosimea de rezistenţă/stabilitate a peretelui mantalei cilindrice, mm;
s_c	—	adaosul de grosime pentru coroziune, mm;
H_c	—	înălţimea mantalei cilindrice, mm;
H, H_t	—	înălţimea totală a camerelor, mm;
L_c, l	—	lungimea de calcul a mantalei (panoului, virolei) cilindrice, mm;
V	—	capacitatea geometrică (nominală) a camerei de cocsare, m³, l etc.;
$\delta_5 = A_5$	—	lungirea specifică la rupere, %;
Z	—	gîtuirea specifică la rupere, %;
$\sigma_{0,2} = R_{0,2}$, $R_{p0,2}$	—	limita tehnică de curgere, N/mm²;
$\sigma_r = R_r$, R_m	—	rezistenţa de rupere, N/mm²;
$\sigma_f = \sigma^t_{1/10\,000}$, $\sigma^t_{1/100\,000}$	=	R 1/10 000, R 1/100 000 — limita tehnică de fluaj, N/mm²;
$\sigma_d = \sigma^t_{r/10\,000}$, $\sigma^t_{r/100\,000}$	=	R_r/10 000, R_r/100 000 — rezistenţa tehnică de durată N/mm²;
σ_a	—	rezistenţa admisibilă de calcul a materialului de bază pentru solicitarea statică de întindere (tracţiune), N/mm²;
HB	—	duritatea Brinell, daN/mm², la temperatura t_n;
KCU 2	—	rezilienţa, J/cm²;
KV	—	energia de rupere, J;
φ	—	coeficientul de rezistenţă al sudurii;
p	—	presiunile tehnologice maxime (de lucru şi de calcul), bar, N/mm² etc.;
$p_{inc} = p_p$	—	presiunea de încercare (probă) hidraulică la rece, bar, N/mm² etc.;
t, t_{max}, t_{calc}	—	temperatura, respectiv temperaturile tehnologice caracteristice maxime sau de calcul, °C;
$t_n = +20°C$	—	temperatura standard normală (ambiantă), °C;
$\tau_s = \tau_{calc}$	—	durata de serviciu de calcul, h, an etc.

Bibliografie

1. SĂLĂGEAN, T. Oţeluri pentru structuri sudate. Ed. Facla, Timişoara, 1974, p. 166—169.
2. PAVEL, A. Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice. I şi II, fasciculele 1—3. Institutul de petrol şi gaze. Ploieşti, 1977.
3. PAVEL, A. Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie). Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
4. * * * ASME Boiler and pressure vessel code an American National Standard. ANSI/ASME BPV—VIII—1. Section VIII — Rules for construction of pressure vessels. Division 1. New York ASME. 1977.

Intrat în redacţie: 13. I. 1982

recenzii

A. T. IVASCENCO. Anionnîe adenozintrifosfatazî. **Adenozintrifosfataze anionice.** Ed. Nauka, Alma-Ata, 1982, 140 p.

Bioenergetica a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare rapidă, o atenţie deosebită acordîndu-se proceselor de sinteză şi de utilizare a moleculei acidului adenozintrifosforic (ATP), sursă de energie universală pentru majoritatea reacţiilor care au loc în celulele bacteriilor, ale plantelor şi ale animalelor.

În această lucrare sînt studiaţi fermenţii care catalizează hidroliza sensibilă la anioni a acidului adenozintrifosforic. Apariţia problemei adenozintrifosfatazelor anionice este legată de explicarea rolului ionilor HCO_3^- drept catalizatori care influenţează efectiv activitatea atît a unor fermenţi, cît şi a altor anioni în reglarea activităţii adenozintrifosfatazelor mitohondriilor (F_1), cloroplastelor (CF_1) şi a membranelor bacteriilor (BF_1). De asemenea, se dau informaţii referitoare la localizarea HCO_3^-, care stimulează adenozintrifosfatazele în diferite ţesuturi şi în strucuri subcelulare.

Studiul adenozintrifosfatazelor anionice şi cationice decurge de aproximativ acelaşi număr de ani, dar rezultatele obţinute au fost diferite. În ceea ce priveşte studiul ATP-azelor cationice, succesele au fost deosebite. Aceşti fermenţi au fost separaţi în formă omogenă şi reconstruiţi în membrane biologice şi artificiale, cu regenerarea funcţiei lor de transport. În cazul ATP-azelor anionice există date contradictorii, şi discuţiile care se poartă urmăresc schimbări esenţiale în reprezentările ce există asupra transportului anionilor şi a mecanismului de sinteză a ATP cu participarea ATP-azelor.

Autorul cărţii constată că nici în literatura sovietică, nici în cea străină nu există lucrări care să generalizeze datele privind sensibilitatea ATP-azelor faţă de anioni, sau o analiză critică a rezultatelor cercetărilor şi a reprezentărilor asupra funcţiei fiziologice a adenozintrifosfatazelor anionice, aşa încît apariţia unei astfel de lucrări era necesară.

Lucrarea asupra adenozintrifosfatazelor anionice (ATP-aze anionice) prezintă, în şase capitole, rezultatele obţinute de cercetători sovietici, date experimentale, precum şi unele anticipări discutabile şi care necesită o verificare experimentală.

Capitolul 1, „Locul adenozintrifosfatazelor anionice între fermenţii care hidrolizează ATP", tratează problema fermenţilor care efectuează hidroliza acidului adenozintrifosforic sensibilă la anioni, a produşilor de hidroliză ai acestui acid, interacţiunea ATP-azei anionice cu alte ATP-aze.

În capitolul al 2-lea, „Localizarea adenozintrifosfatazelor anionice", se poate urmări problema împrăştierii ATP-azelor anionice în celulele bacteriilor, ale plantelor şi ale animalelor şi localizarea acestora în structurile cu membrană ale celulei etc.

„Proprietăţile adenozintrifosfatazelor anionice" sînt studiate în capitolul al 3-lea. Autorul prezintă proprietăţile adenozintrifosfatazelor anionice solubile, precum şi ale formei legate de membrană, specificitatea acţiunii anionilor asupra ATP-azelor, influenţa anionilor asupra caracteristicilor cinetice ale reacţiilor ATP-azelor, influenţa diferiţilor compuşi asupra ATP-azelor anionice.

Capitolul al 4-lea, „Mecanismul influenţei anionilor asupra activităţii adenozintrifosfatazelor", cuprinde reprezentări existente asupra mecanismului influenţei anionilor asupra adenozintrifosfatazelor, mecanismului hidrolizei ATP prin substituţie nucleofilă la fosfor γ-fosfat. Cîteva pagini sînt dedicate, în capitolul al 5-lea, problemei funcţiei de transport a adenozintrifosfatazelor.

În final, capitolul 6 prezintă „Modificarea activităţii adenozintrifosfatazelor anionice după diferite acţiuni asupra organismului" în cîteva paragrafe care se referă la influenţa radiaţiei asupra activităţii ATP-azelor, modificarea activităţii ATP-azelor la animale înfometate etc.

Materialul prezentat este însoţit de 26 tabele şi 23 figuri cu scheme şi diagrame ilustrative. Se dau, de asemenea, 256 trimiteri la material bibliografic din literatura de specialitate sovietică şi străină.

Cartea este utilă cercetătorilor şi tuturor celor care se specializează în domeniul biochimiei, biofizicii şi chimiei aplicate în medicină.

MARGARETA CRAIU

LIVIU ONICIU
ELENA BABEŞ-DORNEA

Procese de separare prin membrane

C.Z. 66.064:532.71

Se studiază separarea substanţelor din soluţii prin procese cu membrană, cu consum mic de energie, aplicabile şi la substanţe termolabile, în vederea unor aplicaţii tehnologice. Se prezintă principiile separării prin procese cu membrană, ca: dializa, electrodializa, osmoza inversă şi piezodializa şi cîteva dintre cele mai importante aplicaţii.

The separation of substances from solutions by membrane processes, which are low energy consumming and applicable to thermolabile substances, too, came into attention for technological applications, as new synthetic membranes became available. The principles of separation by membrane processes, like dialysis, electrodialysis, reverse osmose and piezodialysis, as well as some of their most important applications are presented.

Было изучено разделение веществ из растворов мембранными процессами с небольшим расходом энергии, применяемыми и для термолабильных соединений, с целью технологического применения. Излагаются принципы разделения мембранными процессами как: диализ, электродиализ, обратный осмоз и пьезодиализ, а также некоторые из наиболее важных применений.

Interesul pentru procesele de membrană provine din avantajul separării unor substanţe dizolvate, unele de altele sau de solvent, fără a fi necesară o modificare de fază. De aceea, spre deosebire de evaporare sau cristalizare, procesele de membrană nu consumă entalpie latentă de vaporizare sau cristalizare, separările efectuîndu-se fără consum de căldură şi deci economic sub aspect energetic.

Tipuri de membrane

Un sistem care funcţionează pe baza unui proces de membrană constă din două faze fluide, uniforme şi omogene, între care materia şi energia pot fi schimbate cu viteze generate de proprietăţile fazei (sau grupului de faze) care le separă şi care constituie chiar membrana [1].

Progresele chimiei macromoleculelor au pus în evidenţă limitele largi ale proprietăţilor chimice şi fizice ale polimerilor, precum şi posibilitatea funcţionalizării lor, conducînd atenţia cercetătorilor asupra peliculelor de polimeri, ca sursă de membrane cu permeabilitate selectivă. Locul vechilor membrane artificiale bazate pe celuloză şi derivaţii săi (în special colodiul), a fost luat de un număr mare de membrane sintetice, dotate cu caracteristici dirijate după necesităţi.

Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU şi dr. chim. ELENA BABEŞ-DORNEA, Universitatea „Babeş-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

Clasificarea membranelor poate avea ca bază diverse criterii, dar în această lucrare se va folosi mecanismul principal prin care se produce transportul de masă prin membrană.

1. *Membranele macroporoase* conţin pori permanenţi, avînd diametrul mai mare decît 50Å, creaţi în timpul preparării membranei. Porii nu au secţiune circulară ci sînt tortuoşi, formînd o reţea interpătrunsă. Transportul moleculelor mici în astfel de pori are loc, în principal, prin convecţie şi nu prezintă selectivitate; polimerul din membrană nu este implicat în transport. Asemenea membrane reţin particulele coloide sau macromoleculele care depăşesc o dimensiune critică, numai în contact cu solvenţi care nu umflă considerabil polimerul care formează matricea membranei.

2. *Membranele microporoase* sînt formate din polimeri amorfi la temperaturi inferioare domeniului de vitrificare; ele conţin pori cu diametre mai mici decît 10Å, comparabili cu grosimea lanţului de polimer. Particulele transportate prin aceste membrane interacţionează cu pereţii porilor, ceea ce conferă discontinuitate sistemului poros. Transportul de masă prin astfel de membrane are loc prin convecţie, difuziune, difuziune superficială în micropori sau chiar difuziune în polimerul mai dens din jurul porilor.

3. *Membranele de tip solvent* sînt constituite din polimeri amorfi la temperaturi superioare domeniului de vitrificare. Segmentele lanţurilor de poli-

meri — elastomeri pot efectua mişcări similare agitaţiei termice a moleculelor din lichide şi de aceea o astfel de membrană nu poate menţine o reţea permanentă de pori cu dimensiuni moleculare. În astfel de polimeri, substanţele cu mase moleculare mici se dizolvă întocmai ca în solvenţii organici, graţie, în primul rînd, creşterii de entropie la amestecare. Dacă pe cele două feţe ale membranei, concentraţia solvatului va fi diferită, prin membrană va avea loc transportul solvatului, în sensul invers al gradientului de concentraţie, cu viteza controlată de mişcarea termică dezordonată în amestecul polimer+solvat. În cazul concentraţiilor mari ale solvatului, transportul poate avea loc şi prin convecţie locală restrînsă.

4. *Membranele de tip gel* sînt formate din polimeri care pot absorbi prin umflare cantităţi de lichid ce depăşesc 10% din volumul lor. Polimerul umflat are proprietăţi asemănătoare cu ale unui gel, prin care componentul lichid se poate mişca atît prin difuziune, cît şi prin convecţie. Substanţele dizolvate în lichid pot fi, de asemenea, transportate prin gel; deplasarea lor este influenţată de gradul de umflare al polimerului, precum şi de mărimea şi natura moleculelor de solvat. Mobilitatea moleculelor mici dizolvate în lichidul de umflare este determinată de intensitatea interacţiunilor lor cu solventul şi cu polimerul; dacă particulele interacţionează mai puternic cu polimerul decît cu solventul, vor urma o cale tortuoasă prin membrană, fiind frînate în mişcarea lor de interacţiuni van der Waals sau coulombiene cu reţeaua [2].

O categorie importantă de membrane de tip gel sînt cele formate din polielectroliţi reticulaţi. Funcţionarea acestor membrane este foarte asemănătoare cu aceea a răşinilor schimbătoare de ioni, fapt care le-a conferit denumirea de membrane schimbătoare de ioni (MSI). În astfel de membrane, lanţurile polimerice posedă sarcini fixe care interacţionează prin forţe electrostatice cu ionii din soluţiile de umflare. Dacă polimerul care constituie matricea membranei conţine sarcini fixe

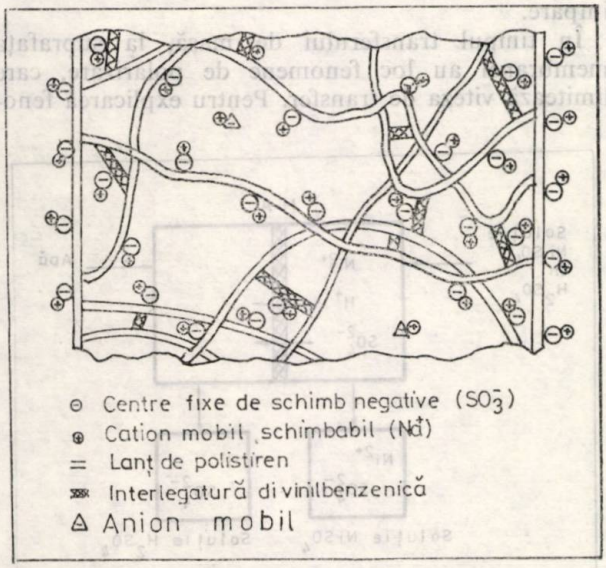


Fig. 1. Structura membranei schimbătoare de ioni polistiren-divinil benzensulfonice.

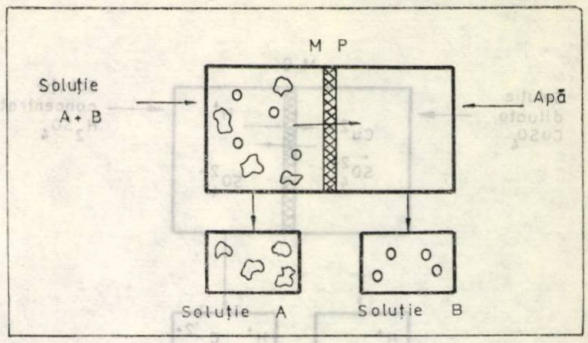


Fig. 2. Dializa. MP — membrană macroporoasă: *A* — molecule voluminoase; *B* — molecule mici.

negative (fig. 1), accesul anionilor în membrană este interzis, fiind permisă numai trecerea cationilor, membrana va fi cation — selectivă sau schimbătoare de cationi (MC). În mod analog, dacă sarcinile fixe din membrană au semnul pozitiv, membrana va fi permeabilă numai pentru anioni, fiind deci anion-selectivă, sau, schimbătoare de anioni (MA). Impermeabilitatea membranelor pentru ionii de anumit semn, ca efect al repulsiei electrostatice (excludere Donnan), le conferă proprietatea de a funcţiona ca bariere ion-selective.

Procese de membrană

Trecerea unui component (sau grup de componenţi similari) din fluidul aflat în contact cu o faţă a membranei, în fluidul aflat în contact cu cea de-a doua faţă a sa, constituie un proces de membrană, care poate fi utilizat la separarea componenţilor aflaţi în faza fluidă. Pentru ca transferul componenţilor să poată avea loc, de-a curmezişul membranei trebuie să se manifeste o forţă motoare. Dacă forţa motoare este generată de un gradient de concentraţie, separarea prin membrane poartă denumirea de dializă; separarea sub acţiunea unui gradient de potenţial electric constituie procesul de electrodializă, iar sub acţiunea unei diferenţe de presiune între cele două fluide, au loc procesele de osmoză inversă (hiperfiltrare), ultrafiltrare sau piezodializă, în funcţie de natura membranei separatoare [1, 3].

Procese de dializă

1. Dializa este cel mai vechi proces de membrană aplicat în practică şi constă în separarea componenţilor unei soluţii, pe baza diferenţei între dimensiunea moleculelor lor, sub acţiunea unei forţe motoare rezultate dintr-un gradient de concentraţie. Ca separatori se folosesc membranele macroporoase, permeabile pentru ionii şi moleculele mici, dar impermeabile pentru moleculele voluminoase. Schema de principiu a funcţionării unui dializor cu membrană macroporoasă (MP) este redată în figura 2. Procesul de dializă are aplicaţii industriale, cum ar fi separarea NaOH din amestecul hemiceluloză + NaOH, în industria textilă.

2. Dializa Donnan constituie o variantă specială a dializei, care reuneşte excluderea Donnan, realizabilă cu o membrană schimbătoare

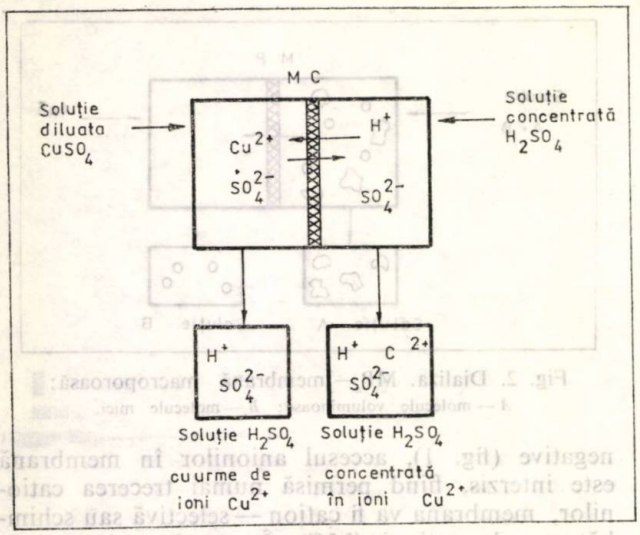


Fig. 3. Dializa Donnan.

de ioni, cu gradientul de concentrație de-a curmezișul membranei, utilizată ca forță motoare în toate procesele de dializă. Procedeul poate fi aplicat cu succes la separarea continuă a unor ioni prețioși din soluții diluate. Ca exemplu se va prezenta funcționarea unui dializor echipat cu membrană cation selectivă, în scopul recuperării ionilor de Cu^{2+} dintr-o soluție diluată de $CuSO_4$ (fig. 3). În contracurent cu soluția diluată se circulă, în cel de-al doilea compartiment al dializorului, o soluție concentrată de electrolit, care conține, de obicei anion comun cu soluția de tratat (în cazul nostru o soluție concentrată de H_2SO_4). Sub acțiunea gradientului de concentrație, în soluția diluată vor trece numai ionii H^+, anionii SO_4^{2-} fiind opriți de MC. Pentru restabilirea electroneutralității soluției de $CuSO_4$, ionii Cu^{2+} vor traversa MC, concentrîndu-se în soluția de H_2SO_4. Echilibrul este atins atunci cînd se realizează egalitatea:

$$\frac{(c_{Cu^{2+}})_1}{(c_{Cu^{2+}})_2} = \left[\frac{(c_{H^+})_1}{(c_{H^+})_2}\right]^2$$

Pentru realizarea unei concentrări mai avansate, se repetă contactul dintre cele două soluții prin intermediul MC, în dializoare cu un număr mare de camere, construite pe principiul filtrelor presă. Astfel s-a reușit concentrarea unei soluții conținînd ioni de Cu^{2+} 30 p.p.m., pînă la 3 000 p.p.m., în soluție de H_2SO_4. Metoda își găsește aplicație la concentrarea ionilor uranil din soluții diluate de nitrat de uranil.

3. Dializa de schimb ionic se bazează pe un fenomen care constituie un dezavantaj pentru funcționarea membranelor schimbătoare de ioni și anume, membranele anionice nu blochează în mod eficient transportul ionilor H^+, iar cele cationice sînt parțial permeabile pentru ionii OH^-. Aceste aspecte dezavantajoase sînt exploatate în beneficiul dializei prin schimb ionic, utilizată în special pentru separarea cationilor metalici din soluții acide. Funcționarea unui dializor cu schimb ionic este ilustrată pentru cazul separării ionilor de Ni^{2+} dintr-o soluție de acid sulfuric (fig. 4). O membrană anion selectivă separă spațiul alimentat cu soluția de $NiSO_4 + H_2SO_4$ de spațiul în care se circulă apa. Sub efectul diferenței de concentrație, prin MA vor traversa ionii SO_4^{2-} și H^+ în apă; trecerea ionilor Ni^{2+} prin MA fiind împiedicată, aceștia ioni se vor concentra în soluția inițială. Din compartimentul alimentat cu apă se extrage o soluție diluată de H_2SO_4. Dializa cu schimb ionic se utilizează la recuperarea Cu, Ni, Cd, Cr din efluenții proveniți din industria galvanică, a Zn din efluenții rezultați în industria textilă, precum și la îndepărtarea poluanților uzuali, ca Hg, Cd, Pb, din apele reziduale.

Electrodializa este procesul de transport ionic selectiv, prin membrane schimbătoare de ioni, sub acțiunea unui cîmp electric. Procesul de bază poate fi utilizat în 4 scopuri:

— reducerea concentrației electroliților dintr-o soluție;

— creșterea concentrației electroliților într-o soluție;

— separarea electroliților de neelectroliți;

— separarea ionilor cu sarcini de același semn [4].

Principiul de funcționare al unei instalații pentru desalinarea apei de mare este redat în figura 5 [3]. Membranele cationice sînt dispuse paralel, alternativ cu membranele anionice, realizîndu-se astfel straturi subțiri de soluție de 0,5—1,0 mm. Ansamblul membranelor se găsește dispus între doi electrozi plani, legați la o sursă de curent continuu, iar soluția ce urmează a fi electrodializată este circulată conform schiței din figura 5. La stabilirea cîmpului electric, toți cationii se vor deplasa spre catod, dar numai cei aflați în compartimentele marcate cu numere pare; întîlnind MC vor putea traversa în compartimentele învecinate (cu numere impare). La fel anionii, în deplasare spre anod, vor putea traversa numai MA, fiind respinși de MC. În urma acestor procese atît anionii, cît și cationii vor fi transferați din compartimentele cu numere pare (în care se va obține o soluție diluată), concentrînd soluția din compartimentele cu numere impare.

În timpul transferului de masă, la suprafața membranei au loc fenomene de polarizare, care limitează viteza de transfer. Pentru explicarea feno-

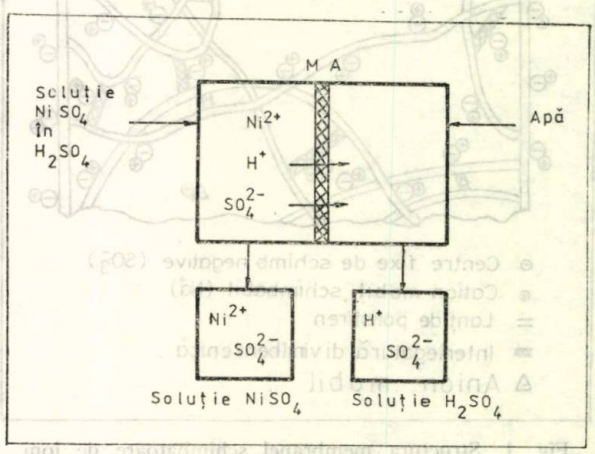


Fig. 4. Dializa de schimb ionic.

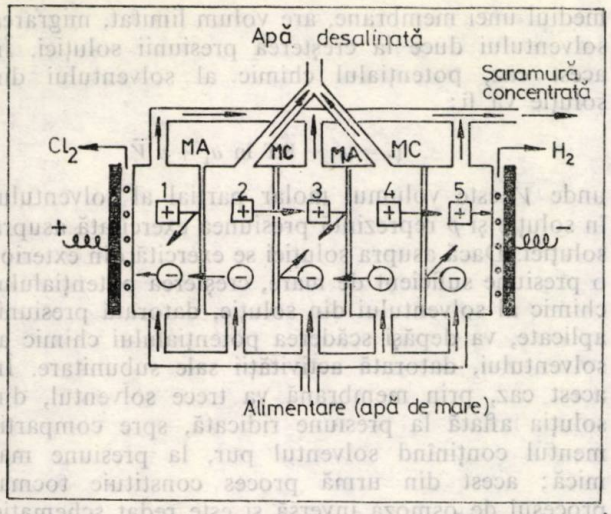


Fig. 5. Instalaţie de electrodializă pentru desalinarea apei de mare.

menului, se separă din instalaţia de electrodializă un element format dintr-o membrană cationică şi una anionică, plasate între doi electrozi (fig. 6); între cele două membrane se scurge o soluţie de electrolit.

Soluţia va fi omogenă în zona centrală, dar în apropierea suprafeţei membranelor, omogenitatea dispare. În regim staţionar, pe suprafaţa membranei se formează un strat static de lichid de grosime δ. Profilul gradienţilor de concentraţie ionică (liniile punctate din figura 6) va fi determinat de numerele de transport ale speciilor ionice din soluţie ($t_{s,i}$) şi din membrană ($t_{m,i}$). În soluţie $t_{s,i_+} + t_{s,_-} = 1$ (în particular $t_{s,+} = t_{s,_-} = 0{,}5$) deci $t_{s,i} < 1$, în timp ce în MA $t_{m,_-} = 1$ şi în MC $t_{m,+} = 1$.

Numărul de anioni care ajunge prin migrare la suprafaţa MA (proporţional cu $t_{s,_-}$) este mai mic decît numărul anionilor care pot traversa membrana (proporţional cu $t_{m,_-} > t_{s,_-}$). Acest fapt determină epuizarea anionilor în spaţiul din stînga MA şi concentrarea lor în spaţiul din dreapta MA (fig. 6). Acelaşi fenomen se petrece în preajma MC, unde are loc o sărăcire în cationi a stratului din dreapta MC şi o creştere a concentraţiei cationilor în stratul din stînga MC. În straturile adiacente membranei, transportul ionilor va fi controlat de difuziune şi migrare. În situaţia cînd concentraţia de pe feţele interioare ale membranei se anulează, densitatea de curent care traversează celula atinge o valoare critică, i_{lim} care se poate calcula cu ecuaţia Fick-Nernst:

$$i_{lim} = \frac{Fc^v D}{\delta(t_m - t_s)}$$

unde:

F este numărul lui Faraday;
c^v — concentraţia în volumul soluţiei;
D — coeficientul de difuziune;
δ — grosimea stratului staţionar (de difuziune).

Pentru a atinge viteze mari de transfer prin membrană, i_{lim} trebuie să aibă valori cît mai ridicate, ceea ce impune concentraţii mari ale soluţiei de electrolit şi viteze de circulaţie ridicate (soldate cu micşorarea stratului de difuziune). Dar funcţionarea celulei de electrodializă la valori mari ale lui i_{lim} este însoţită de unele fenomene nedorite. În cazul soluţiilor apoase de electroliţi, dacă stratul din preajma membranei este mult sărăcit în ioni, începe migrarea ionilor H^+ prin MC şi a ionilor OH^- prim MA. Acest din urmă fenomen este perturbator, deoarece duce la creşterea *p*H-ului în compartimentul de concentrare şi provoacă precipitarea unor substanţe pe membrană şi în interiorul ei, urmate de modificări dimensionale ale membranei şi înfundarea porilor ei. Apoi, trebuie să se menţioneze că prezenţa unor straturi de concentraţie salină scăzută în apropierea suprafeţei membranei măreşte rezistenţa ohmică a celulelor, ducînd la creşterea energiei consumate în proces.

Dintre numeroasele aplicaţii ale electrodializei, se vor menţiona aici doar cîteva dintre acelea care au fost transpuse şi pe scară industrială:

— Concentrarea soluţiilor de electroliţi prin electrodializă este limitată numai de măsura în care transportul de solvent însoţeşte transportul ionic. De exemplu, la producerea saramurii concentrate, pornind de la apa de mare, concentrarea maximă care se poate obţine este de 3,5 M, din cauza transportului de solvent de-a curmezişul membranei;

— Demineralizarea, adică separarea componenţilor ionizaţi de cei neionizaţi se aplică pentru demineralizarea zahărului şi a zerului;

— Reacţii de substituţie ionică se pot realiza într-o instalaţie de electrodializă conţinînd alternativ MC şi MA. Fiecare al doilea compartiment este alimentat cu soluţia ce trebuie tratată, restul compartimentelor fiind alimentate cu soluţia ce conţine ionul dorit. De exemplu, substituţia continuă, anionică, la îndulcirea sucurilor de fructe citrice; ionii OH^- furnizaţi de o soluţie alcalină, înlocuiesc anionii citrat din suc. Ionii

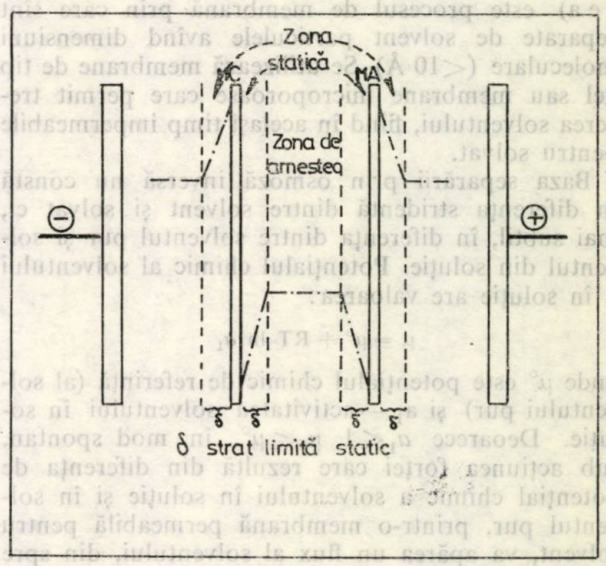


Fig. 6. Profilul gradienţilor de concentraţie într-un element al instalaţiei de electrodializă.

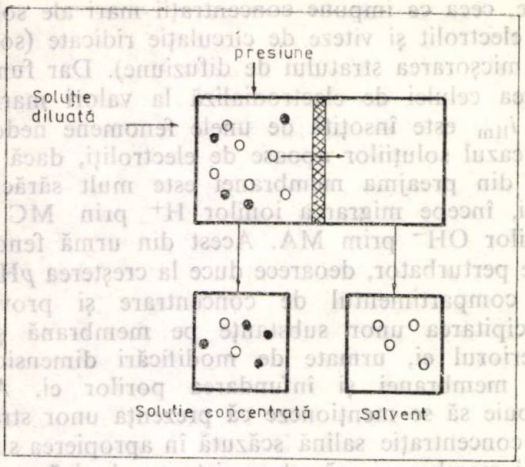


Fig. 7. Osmoza inversă.

OH^- sînt neutralizaţi de ionii H^+ din suc, rezultatul fiind îndulcirea sucului, fără adaos de zahăr;

— Reacţii de dublu schimb pot fi realizate într-o instalaţie de electrodializă, dacă în compartimentele de diluare se introduc soluţii electrolitice de diferite compoziţii. Pe această cale se poate prepara emulsia fotografică de AgBr, pornind de la NaBr şi $AgNO_3$, alimentînd compartimentele de concentrare cu o emulsie de gelatină. Emulsia fotografică astfel preparată este lipsită de electroliţi străini;

— Separarea produselor de electroliză poate fi realizată intercalînd MSI între spaţiul anodic şi cel catodic. Prin alegerea potrivită a membranei se pot creea condiţiile ca unele specii ionice să treacă dintr-un spaţiu în celălalt. De exemplu: electroliza soluţiilor apoase de NaCl în celule echipate cu *MC*, sau hidrodimerizarea acrilonitrilului în celule cu membrane schimbătoare de ioni.

Procese de membrană realizate prin utilizarea presiunii

1. Osmoza inversă (hiperfiltrarea) este procesul de membrană prin care sînt separate de solvent particulele avînd dimensiuni moleculare (<10 Å). Se utilizează membrane de tip gel sau membrane microporoase care permit trecerea solventului, fiind în acelaşi timp impermeabile pentru solvat.

Baza separării prin osmoză inversă nu constă în diferenţa stridentă dintre solvent şi solvat ci, mai subtil, în diferenţa dintre solventul pur şi solventul din soluţie. Potenţialul chimic al solventului μ în soluţie are valoarea:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_1$$

unde μ° este potenţialul chimic de referinţă (al solventului pur) şi a_1 — activitatea solventului în soluţie. Deoarece $a_1 < 1$, $\mu < \mu^\circ$, în mod spontan, sub acţiunea forţei care rezultă din diferenţa de potenţial chimic a solventului în soluţie şi în solventul pur, printr-o membrană permeabilă pentru solvent, va apărea un flux al solventului, din spre solventul pur spre soluţie (procesul de osmoză). Dacă soluţia, în contact cu solventul pur prin intermediul unei membrane, are volum limitat, migrarea solventului duce la creşterea presiunii soluţiei. În acest caz, potenţialul chimic al solventului din soluţie va fi:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_1 + p\,\overline{V}$$

unde $\overline{V}$ este volumul molar parţial al solventului în soluţie şi p reprezintă presiunea exercitată asupra soluţiei. Dacă asupra soluţiei se exercită din exterior o presiune suficient de mare, creşterea potenţialului chimic al solventului din soluţie, datorată presiunii aplicate, va depăşi scăderea potenţialului chimic al solventului, datorată activităţii sale subunitare. În acest caz, prin membrană va trece solventul, din soluţia aflată la presiune ridicată, spre compartimentul conţinînd solventul pur, la presiune mai mică; acest din urmă proces constituie tocmai procesul de osmoză inversă şi este redat schematic în figura 7.

În scopul obţinerii apei pure din apă de mare s-a imaginat un dispozitiv foarte ingenios, funcţionînd pe principiul osmozei inverse, denumit „pompă osmotică". Un tub deschis la capătul superior şi prevăzut cu o membrană la cel inferior, este scufundat vertical în apa de mare. La o adîncime de circa 230 m presiunea hidrostatică ce acţionează asupra membranei egalează presiunea osmotică a apei de mare şi apa pură începe să traverseze membrana, pătrunzînd în tub. La o adîncime suficient de mare pentru ca presiunea apei de mare să compenseze şi presiunea creată de coloana de apă pură din tub, ochiul de apă dulce ar putea atinge suprafaţa mării. Din păcate atingerea unor astfel de adîncimi (circa 8 700 m) este dificilă [5] şi pentru scopuri practice, desalinarea apei de mare prin osmoză inversă se realizează cu ajutorul pompelor de presiune [6]. Printre aplicaţiile osmozei inverse se poate cita: concentrarea permeatului de zer, îmbunătăţirea calităţii sucurilor de fructe, prelucrarea lichidelor din industria hîrtiei.

2. Ultrafiltrarea este un proces de membrană asemănător cu osmoza inversă, diferenţa constînd numai în natura membranei utilizate pentru separare, care în acest caz reţine particulele cu dimensiuni cuprinse între 10 şi 150 Å. Efectul osmotic exercitat de aceste particule, avînd în general mase moleculare mari ($M > 100$) este destul de scăzut, astfel că presiunile necesare pentru separarea lor de solvent sînt destul de coborîte (fig. 8). Procesul are aplicaţii largi în special pentru tratarea lichidelor biologice, cum ar fi desalinarea enzimelor, recuperarea unor proteine scumpe, concentrarea albuminei de ou etc.

3. Piezodializa este procesul de membrană în care o forţă motoare care derivă dintr-o diferenţă de presiune, produce trecerea unei soluţii concentrate de electrolit printr-o membrană, în urma sa rămînînd o soluţie de salinitate redusă. Membranele prin care se pot efectua astfel de permeaţii sînt realizabile prin suprapunerea apropiată a răşinilor schimbătoare de cationi şi anioni, aşa-numitele membrane mozaic. Trecerea prin membrane exclusiv a sării ar necesita presiuni impracticabil de mari; din cauza interacţiunilor

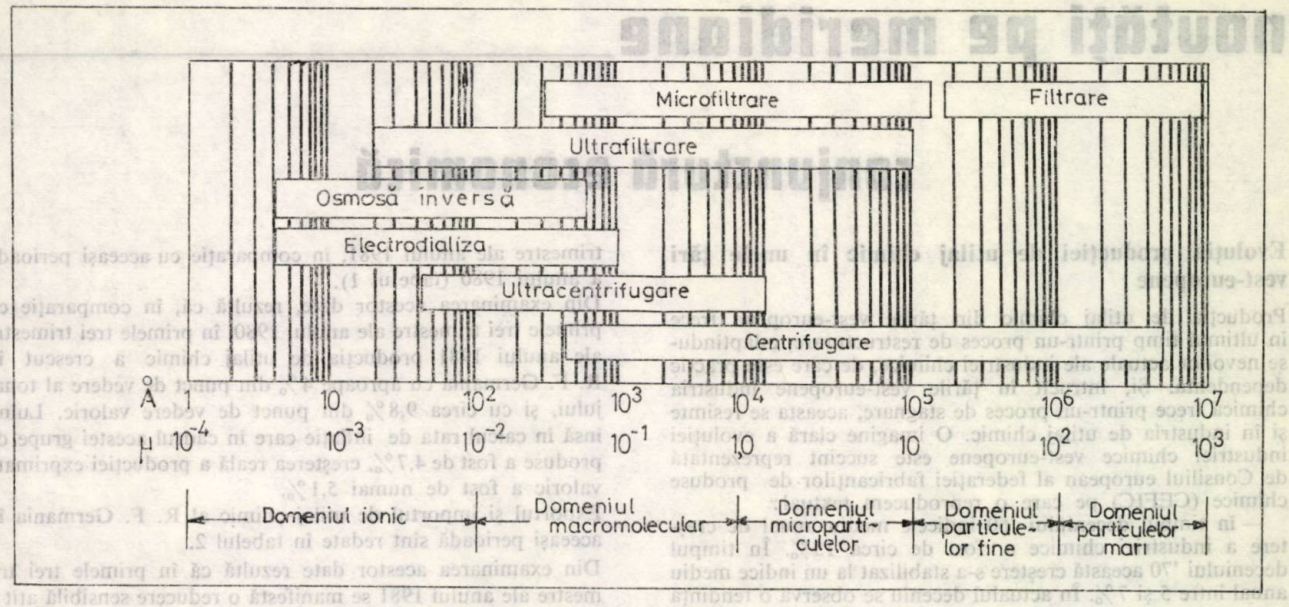


Fig. 8. Domeniul de aplicare al diferitelor procese de separare.

puternice dintre ionii mobili şi apa de umflare din răşină, se poate realiza permeaţia soluţiilor concentrate de electroliţi, la presiuni de numai 50—100 atm. Principiul de funcţionare al unei instalaţii de piezodializă este redat în figura 9.

Avantajul ce apare în cazul desalinării prin piezodializă, faţă de osmoza inversă, constă în aceea că membrana este traversată de către soluţia concentrată (componentul minoritar) şi o eventuală spărtură prin membrană produce numai pierderea unei cantităţi de substanţă şi nu contaminarea întregului curent de produs. Totuşi, fiind un procedeu nou, a cărui utilizare este condiţionată de un tip special de membrană aplicaţiile piezodializei sînt încă puţin numeroase.

Din cele prezentate rezultă că procesele de membrană permit efectuarea unor separări greu de imaginat prin metodele aşa-zis clasice, cum ar fi evaporarea sau cristalizarea, sînt aplicabile substanţelor termolabile şi sînt economice din punct de vedere energetic.

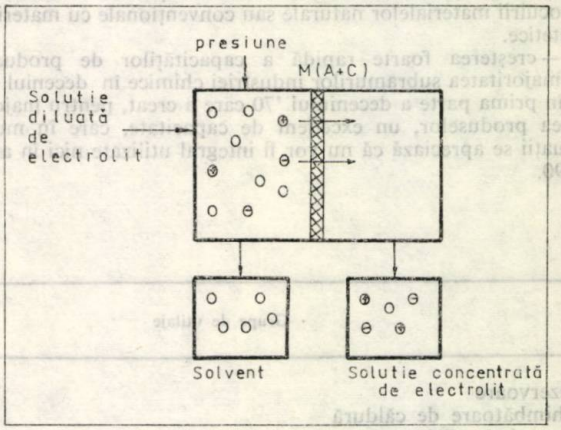


Fig. 9. Piezodializa. M(A+C) — membrană mozaic.

Bibliografie

1. MEARES, P., (ed.) Membrane Separation Processes, Elsevier Publ. Co., Amsterdam-Oxford-New-York, 1976.
2. KOTÎK, A., IANACEK, K., Membrannii Transport, Izdatelstvo „Mir", Moskva, 1980, Cap. 5.
3. LACEY, R. E. Chem. Eng., **1972**, sept. 4, p. 56.
4. SOLT, G. S. Electrodialysis in Industrial Electrochemical Processes, Edited by A. T. KUHN, Elsevier, Amsterdam-London-New York, 1971, p. 467.
5. BÄDDEKKER, K. W. Angew. Chem., **89**, 1977, p. 624.
6. GIBBS, R. AND D., Mexico, 2, nr. 3/4, dec 1981, ian. 1982, p. 32.

Intrat în redacţie: 14.VI.1982

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția producției de utilaj chimic în unele țări vest-europene

Producția de utilaj chimic din țările vest-europene trece în ultimul timp printr-un proces de restructurare, adaptîndu-se nevoilor actuale ale industriei chimice, de care este practic dependentă. Și, întrucît în țările vest-europene industria chimică trece printr-un proces de stagnare, aceasta se resimte și în industria de utilaj chimic. O imagine clară a evoluției industriei chimice vest-europene este succint reprezentată de Consiliul european al federației fabricanților de produse chimice (CEFIC) pe care o reproducem textual:

— în timpul deceniului '60 indicele mediu anual de creștere a industriei chimice a fost de circa 15%. În timpul deceniului '70 această creștere s-a stabilizat la un indice mediu anual între 5 și 7%. În actualul deceniu se observă o tendință care se va manifesta fie printr-o creștere foarte redusă, fie printr-o scădere a nivelului atins în deceniul trecut.

Această situație se datorește în principal următoarelor cauze:

— schimbarea brutală a structurii costurilor începînd din anul 1973 ca urmare a creșterii prețului țițeiului în mod continuu, fapt ce, în final, a dus la un proces de frînare a înlocuirii materialelor naturale sau convenționale cu materiale sintetice.

— creșterea foarte rapidă a capacităților de producție în majoritatea subramurilor industriei chimice în deceniul '60 și în prima parte a deceniului '70 care a creat, pentru majoritatea produselor, un excedent de capacitate, care în multe situații se apreciază că nu vor fi integral utilizate nici în anul 1990.

— industria chimică vest-europeană este confruntată în prezent cu o serie de probleme foarte grele, dintre care sînt de menționat: lipsa unei baze proprii de materii prime pentru multe grupe de produse, reducerea exportului unor produse de bază ca urmare a dezvoltării unei industrii proprii de semifabricate și produse finite în țările care în trecut importau astfel de produse din țările vest-europene și, în sfîrșit, apariția unor capacități mari de producție de produse petrochimice și de îngrășăminte în țările Orientului Mijlociu, care dispun de resurse proprii ieftine. Toate aceste elemente au dus la o sensibilă stagnare a investițiilor în țările vest-europene și la dezafectarea unor instalații ce au devenit ineficiente. În acest context, industria vest-europeană de utilaj chimic a evoluat într-un ritm relativ lent, care a fost, totuși, susținut de investițiile de dimensiuni mari din țările Orientului Mijlociu în care au fost exportate instalații întregi.

Evoluția producției de utilaj chimic din R. F. Germania este indicată în tabelul 1 în mii mărci și în tone pe primele trei trimestre ale anului 1981, în comparație cu aceeași perioadă a anului 1980 (tabelul 1).

Din examinarea acestor date, rezultă că, în comparație cu primele trei trimestre ale anului 1980, în primele trei trimestre ale anului 1981 producția de utilaj chimic a crescut în R. F. Germania cu aproape 4% din punct de vedere al tonajului, și cu circa 9,8% din punct de vedere valoric. Luînd însă în calcul rata de inflație care în cadrul acestei grupe de produse a fost de 4,7%, creșterea reală a producției exprimată valoric a fost de numai 5,1%.

Exportul și importul de utilaj chimic al R. F. Germania în aceeași perioadă sînt redate în tabelul 2.

Din examinarea acestor date rezultă că în primele trei trimestre ale anului 1981 se manifestă o reducere sensibilă atît a exportului, cît și a importului de utilaj chimic.

Situații similare se observă și în celelalte țări industrializate vest-europene.

Constructorii de utilaje se preocupă intens de realizarea unor noi tipuri de construcții, ce permit, în exploatare, economii mai mari de energie decît utilajele convenționale.

O altă preocupare ce se manifestă în ultimul timp pe piața vest-europeană de utilaje chimice este orientarea producătorilor spre noi tipuri de utilaje, destinate industriei de biosinteză, care să asigure, cu consumuri energetice minime, productivități deosebit de mari, fie că este vorba de fermentatoare, de pompe, de separatoare centrifugale sau de uscătoare.

Tabelul 1

Grupe de utilaje	1981		1980	
	mii mărci	t	mii mărci	t
Rezervoare	237 795	22 884	222 149	20 293
Schimbătoare de căldură	294 788	20 855	278 359	22 543
Turnuri de răcire	77 005	8 544	59 156	6 004
Instalații de epurarea apei	408 422	41 534	356 907	32 955
Aparate și instalații pentru industria gazelor	60 159	6 847	69 775	9 256
Mașini pentru prelucrări mecanice	302 272	12 861	239 871	11 118
Aparate și instalații pentru prelucrări termice	532 354	40 067	508 680	44 120
Accesorii și piese de schimb	226 467	14 876	213 840	15 710
Total	2139 262	168 468	1948 737	162 030

Tabelul 2

	1980		1981	
	mii mărci	t	mii mărci	t
Export total	835 127	46 743	864 465	42 536
Import total	233 751	15 292	237 850	13 156

(Chem. Ind. nr. 3/1982) M.L.

Rolul cărbunelui în economia mondială

Necesarul de energie, de combustibil în transporturi și de materii prime pentru industria chimică crește pe plan mondial, în mod inerent, odată cu trecerea anilor, datorită, pe de o parte năzuinței tuturor popoarelor de a trăi mai bine, iar pe de altă parte creșterii populației și a duratei medii de viață.

Creșterea nejustificată a prețului țițeiului din ultimii douăzeci de ani a generat, pe plan mondial, cercetări organizate sistematic pentru înlocuirea țițeiului cu alte resurse energetice și de materii prime.

Un studiu privind situația cărbunelui pe plan mondial (WOCOL) încheiat recent, a cărui elaborare a durat 18 luni și la care au participat 80 de experți, din 50 de organizații naționale și internaționale, a încercat să stabilească posibilitățile reale de utilizare a cărbunelui în economia mondială pînă la sfîrșitul acestui veac. Din acest studiu se desprind în principal următoarele concluzii:

— Cărbunele poate înlocui țițeiul, ca principală resursă energetică în economia mondială, în următoarele două decenii.

— Criza actuală de energie, ce se resimte pe plan mondial poate fi depășită prin dublarea consumului anual de cărbune pînă în anul 1990 și prin triplarea acestuia pînă în anul 2000, precum și prin extinderea utilizării unor resurse neconvenționale.

— Consumul de cărbune în țările industrializate a crescut în ultimii doi ani cu 12% (un indice mult mai mare decît cel prevăzut în studiu, de 5% anual, pentru triplarea consumului pînă în anul 2000) în timp ce consumul de țiței a scăzut.

În ultimii doi ani comerțul mondial de cărbuni a crescut cu 25%, respectiv de două ori mai mult decît consumul. Extinderea în continuare a comerțului internațional de cărbune, implică, în paralel cu deschiderea de noi mine, și amenajări portuare corespunzătoare, atît în țările exportatoare, cît și în țările importatoare de cărbuni. În acest scop, chiar din anul trecut s-au anunțat proiecte de amenajări portuare în S.U.A., Australia, Africa de sud, precum și în alte țări ce dețin un potențial de export.

În paralel cu această acțiune mai este necesar să se rezolve, în actualul deceniu, următoarele activități:

— Reducerea investițiilor în termocentrale prin folosirea unor echipamente adecvate evitării poluării mediului înconjurător, pentru care este necesară stabilirea unor standarde internaționale cu precizarea limitelor maxime de noxe admise a fi răspîndite în atmosferă.

— O mai mare operativitate în aprobarea unor proiecte de termocentrale pe cărbuni.

— Încurajarea de către state a investițiilor termocentralelor pe cărbuni.

— Dezvoltarea capacităților de transport feroviare fluviale și maritime.

În actualul deceniu se prevede o extindere foarte mare a comerțului internațional de cărbuni care va continua și în deceniul următor, astfel că la nivelul anului 2000 volumul exportului anual de cărbune este estimat, în prețuri actuale, la 55—70 mrd. dolari anual sau la 200—300 mrd. dolari anual, la prețurile anului 2000.

Comerțul mondial de cărbuni în anul 2000 este apreciat la 1 mrd. de tone, ceea ce reprezintă, în echivalent energetic, peste jumătate din exportul mondial de țiței și produse petroliere din anul 1980.

În țările industrializate, în următorii douăzeci de ani (1980—2000), cărbunii pot acoperi circa două treimi din necesarul de energie suplimentară a acestor țări.

În declarația întîlnirii la nivel înalt cu privire la eficiența economică a utilizării cărbunilor, ce a avut loc la Veneția în 1980, și pe care au semnat-o șefii de state sau guverne din Canada, Anglia, Franța, R. F. Germania, Italia, Japonia și S.U.A., aceștia s-au angajat să rupă, în cursul actualului deceniu, legătura ce s-a stabilit între creșterea economică și consumul de țiței și să dubleze în această perioadă producția de cărbune. Agenția internațională de energie (IEA) a reafirmat ulterior importanța acestei decizii și a propus o serie de măsuri concrete pentru accelerarea ritmului de utilizare a cărbunilor.

După estimările acestei agenții, necesarul mondial de cărbuni, exprimat în tone de cărbune convențional (7 000 kcal/kg), va crește de la 1 300 mil. t în 1985 la 1 700 mil. t în 1990 și, respectiv, 3 000 mil. t în anul 2 000 în timp ce necesarul mondial de țiței va scade de la 40 mil. barili/zi în anul 1980 la 35 mil. barili/zi în anul 2 000.

În țările membre ale organizației OECD, în perioada 1978—2000, se întrevăd următoarele modificări de consumuri de resurse energetice:

— consumul de țiței se va reduce cu 10%;

— consumul de gaze naturale va crește cu 10%;

— producția de energie hidraulică solară, eoliană etc., va spori cu 13%;

— producția de energie nucleară va spori cu 20%;

— producția de energie realizată cu ajutorul cărbunelui va spori cu 67%.

În ceea ce privește rezervele mondiale de cărbune, acestea sînt de cinci ori mai mari decît rezervele mondiale de țiței și de 250 de ori mai mari decît producția mondială de cărbune. Din rezervele de cărbuni recuperabile în condiții economice (care reprezintă numai 1% din totalul rezervelor identificate), dacă producția mondială de cărbuni se va tripla pînă în anul 2000 se vor consuma numai 15% din acestea.

Ipoteza triplării producției mondiale de cărbuni pînă în anul 2000 implică o rată anuală de creștere de numai 5%, perfect realizabilă după părerea specialiștilor.

Prețul cărbunilor în S.U.A. este de patru ori mai mic decît al țițeiului, iar prețul cărbunilor importați în țările vest-europene și în Japonia este de două ori mai mic decît al țițeiului. În perspectivă, chiar dacă prețul cărbunilor va crește, indicele de creștere va fi mult mai mic decît cel pe care îl va cunoaște prețul țițeiului și al gazelor naturale, fiecare procent de creștere a prețului țițeiului fiind echivalent cu 2—4 procente de creștere a prețului cărbunilor. În perioada 1979—1980, prețul țițeiului a crescut cu 170% în timp ce prețul cărbunilor a crescut în țările industrializate aparținînd OECD cu numai 10%. Această diferențiere a dus în mod inerent la modificarea structurii consumului de resurse energetice. Astfel, în numai doi ani (1979, 1980) consumul de țiței al țărilor OECD a scăzut cu 8%, iar în anul 1981 a scăzut în continuare cu 6%, în timp ce consumul de cărbuni a crescut în cei doi ani (1979 și 1980) cu 12%.

În aceeași perioadă comerțul mondial de cărbuni a crescut de la 198 mil. t în 1978 la 229 mil. t în 1979 și, respectiv, la 250 mil. t în 1980. Principalii exportatori de cărbuni sînt S.U.A., Polonia, Uniunea Sovietică, Canada, Australia și Africa de Sud, iar principalii importatori sînt Japonia, Coreea de Sud, Taivanul, Franța, Italia, R. F. Germania, Danemarca și alte țări vest-europene.

Din lucrările WOCOL rezultă că exportul mondial de cărbune va crește la 300 mil. t în 1985, la 450 mil. t în 1990 și, respectiv, la 800—1000 mil. t în anul 2000. Valoarea acestui export în prețuri actuale va atinge 20 mrd. dolari 1985, 30 mrd. dolari în 1990 și, respectiv, 55—70 mrd. dolari în anul 2000. Dacă se evaluează că prețul cărbunelui va prelua indicele mediu general al inflației care este de 8% anual și dacă se ia prețul de bază al cărbunelui de 70 $/t cărbune convențional, în condiții Cif, Japonia sau țările vest-europene, exportul mondial de cărbune va crește de la 30 mrd. dolari în 1985 la 60 mrd. în 1990 și la 200—300 mrd. dolari în anul 2000, cifră ce nu apare exagerată față de exportul mondial de țiței care a atins 275 mrd. dolari în anul 1970.

Prețul cărbunelui exprimat în echivalent energie este între 25 și 50% din prețul actual al țițeiului. În prezent, din totalul cărbunilor utilizați în țările OECD, 65% este folosit în termocentrale pentru obținerea energiei electrice. În prezent, afirmă experții, este mai economic să construiești și să pui în funcțiune o termocentrală nouă pe cărbuni decît să continui să exploatezi o termocentrală existentă pe păcură. Și acest lucru rămîne valabil pentru următorii douăzeci de ani, chiar și în ipoteza că prețul țițeiului nu va cunoaște un indice anual de creștere mai mare decît indicele general al inflației de 8% anual.

Dintr-un studiu efectuat asupra unei centrale termice cu o putere instalată de 800 mW rezultă următoarele:

În cazul folosirii de cărbuni din S.U.A., la prețul de 40 $/t în 1980, costurile de producție anuale ale termocentralei cresc de la 330 mil. dolari în anul 1988 la 620 mil. dolari în anul 2000, ca urmare a unei rate generale de inflație de 8% anual, care se reflectă și în prețul cărbunelui.

În cazul folosirii cărbunilor din import care revin la 70 $/t în anul 1981, costurile de producţie anuale ale termocentralei cresc de la 350 mil. dolari în anul 1988 la 770 mil. dolari în anul 2000, ca urmare a aceleiaşi rate generale de inflaţie ca şi în cazul precedent.

În cazul folosirii păcurii, costurile de producţie anuale ale termocentralei cresc de la 400 mil. dolari în anul 1988 la 1020 mil. dolari în anul 2000, folosind aceeaşi rată anuală de creştere a preţului ţiţeiului ca şi în cazul cărbunilor.

Din compararea acestor evaluări rezultă că, la nivelul anului 2000, economiile anuale ce apar folosind în S.U.A. cărbuni indigeni în locul hidrocarburilor sînt de circa 400 mil. dolari, iar în cazul folosirii de cărbuni importaţi, de numai 250 mil. dolari faţă de situaţia în care s-ar folosi hidrocarburi.

De altfel, înlocuirea hidrocarburilor cu cărbuni a început să decurgă într-un ritm susţinut şi în ţările importatoare de cărbuni. Astfel, Japonia a comunicat că trece la conversia pe cărbuni a 10 centrale termoelectrice ce funcţionează pe hidrocarburi, avînd o capacitate totală de 1850 mW pînă în anul 1985. De altfel, Japonia a anunţat recent că în perioada 1981—1990, puterea instalată în termocentrale pe cărbune va creşte de cinci ori de la 5760 mW la 29000 mW. În Italia, noul program energetic prevede o creştere a consumului de cărbuni cu peste 50% faţă de cel avut în vedere în studiul Wocol.

În ţările membre OECD, industria consumă în medie ţiţei care, exprimat în cărbune echivalent, reprezintă 700 mil. t, respectiv de două ori mai mult decît hidrocarburile arse în centrale termoelectrice, şi numai 100 mil. t echivalent cărbune, cărbuni.

Pentru centralele mari, cărbunele este mai avantajos decît fracţiunile petroliere sau gazele naturale, încă de pe acum. Totuşi, trecerea actualelor centrale termice de pe hidrocarburi pe cărbuni implică noi cazane, precum şi noi spaţii pentru depozitarea cărbunilor şi a cenuşii, care, în multe cazuri, este împiedicată de lipsa de teren disponibil pe amplasamentul actualelor termocentrale.

Unul dintre cele mai reprezentative exemple de trecere pe cărbuni în industria consumatoare de hidrocarburi, prin tradiţie, îl constituie industria cimentului. În ţările membre OECD, trecerea la fabricarea cimentului folosind cărbunii este foarte rapidă şi anume de la 41% în 1979 la 84% în 1983 şi respectiv 94% în anul 1990. În Japonia, această trecere este şi mai rapidă, pînă la sfîrşitul anului 1981, 90% din producţia de ciment fiind realizată cu ajutorul cărbunilor.

În S.U.A., în anul 1980, 30% din noile capacităţi ale centralelor termice industriale au fost realizate pe cărbuni, faţă de numai 10% în anii '70.

În industria chimică, obţinerea gazului de sinteză din cărbuni constituie o bază de materii prime de mare interes. În anul 1983, va fi pusă în funcţiune în S.U.A. o instalaţie de gazificare a cărbunilor în vederea obţinerii de metanol şi anhidridă acetică. Pe măsura creşterii preţului gazelor naturale, obţinerea amoniacului şi a metanolului din cărbune vor deveni rentabile.

Pe de altă parte, şi proiectele de lichefiere a cărbunilor, care, la vechile preţuri ale ţiţeiului, nu puteau fi luate în considerare din motive economice, încep să prezinte interes.

Din concluziile studiului prezentat, rezultă că, dacă în perioada 1980—1990 preţul ţiţeiului va creşte anual cu 2—4% peste indicele general al inflaţiei şi dacă preţul gazelor naturale se va corela cu cel al ţiţeiului pe criteriul energetic, numeroase proiecte de lichefiere sau gazificare a cărbunilor vor deveni competitive. Incertitudinea evoluţiei preţurilor ţiţeiului şi a gazelor naturale amînă de fapt cu cel puţin un deceniu realizarea marilor proiecte de lichefiere şi gazificare a cărbunilor. Cu toate acestea în Noua Zeelandă se construieşte o instalaţie de gazificare a cărbunilor din care se va obţine metanol, ce va fi utilizat la obţinerea benzinei prin procedeul Mobil-M cu o capacitate de producţie de 14 000 barili/zi.

Extinderea extracţiei, transportului şi chimizării cărbunilor la noile dimensiuni, implică reglementări corespunzătoare privind protecţia mediului înconjurător. În multe ţări asemenea reglementări s-au făcut, şi ar fi util ca acestea să fie unificate pe plan mondial. Din analizele economice efectuate, rezultă că aplicînd astfel de reglementări, costul extracţiei, transportului şi prelucrării cărbunelui nu depăşesc valoarea de 110 dolari/t, ceea ce, în cantităţi de energie echivalentă, reprezintă pentru ţiţei un preţ de 23 dolari/baril, respectiv circa 70% din preţul actual al ţiţeiului. În S.U.A., care deţine importante zăcăminte de cărbuni superiori, costul corespunzător al tonei de cărbuni este de numai 70 de dolari, care, în cantitate de energie echivalentă, reprezintă pentru ţiţei un preţ de 15 dolari/baril, respectiv jumătate din preţul actual al ţiţeiului.

O altă problemă, ce poate apare ca urmare a extinderii masive a utilizării cărbunilor pe plan mondial, este eventuala influenţă a bioxidului de carbon asupra climei. Din acest punct de vedere, lucrarea WOCOL subliniază că, la nivelul cunoştinţelor actuale, efectul unor cantităţi sporite de bioxid de carbon asupra climei nu justifică vreo întîrziere în extinderea masivă a utilizării cărbunilor. Lucrări şi mai recent efectuate confirmă această concluzie.

Pentru realizarea acestei extinderi la nevoile reale ale omenirii, este necesară o largă cooperare internaţională, întrucît, chiar şi în aceste condiţii, realizarea şi punerea în funcţiune a unor mari centrale termoelectrice sau a unor instalaţii de gazificare sau lichefiere a cărbunilor este o acţiune amplă, care durează între 5 şi 10 ani, ţinînd seama de faptul că aceasta nu implică numai realizarea şi punerea în funcţiune a obiectivului respectiv, ci şi deschiderea de noi mine, precum şi construirea de mijloace de transport adecvate, cu amenajări portuare şi feroviare corespunzătoare.

În continuare se indică echivalenţa calitativă a diverselor sorturi de cărbune, faţă de tona de cărbune convenţional care are o putere calorică de 7 000 kcal/kg:

Cărbuni bituminoşi, t	1,05
Cărbuni subbituminoşi, t	1,40
Lignit, t	1,8
Ţiţei 0,65 t sau 4,8 barili, tcc	1

Preţul-limită al cărbunelui echivalent din punct de vedere caloric cu preţul barilei de ţiţei, în dolari/tcc este următorul:

	Preţul ţiţeiului		
	20 $/baril	30 $/baril	40 $/baril
Cărbune $/tcc	95	142	190

(Hydroc-Proc. nr. 3/1982) M.L.

tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru recuperarea sulfului din gazele reziduale

Extinderea utilizării cărbunelui ca resursă energetică, în paralel cu folosirea de combustibili lichizi, proveniți din țițeiuri sulfuroase, pune tot mai acut problema recuperării sulfului din gazele reziduale, atît din punct de vedere economic, cît și din punct de vedere ecologic. Acestea sînt motivele pentru care, în ultimii ani, au apărut un număr tot mai mare de procedee de recuperare a sulfului. În continuare, se descrie un procedeu austriac de recuperarea hidrogenului sulfurat, și anume procedeul Sulfint. Autorii noului procedeu afirmă că acesta prezintă o serie de avantaje, în comparație cu procedeele similare, printre care și acela că permite, în instalații compacte, de volum redus, prelucrarea unor volume mari de gaze conținînd hidrogen sulfurat și a gazelor de sinteză obținute din materii prime impurificate cu sulf. De asemenea, el este recomandat și în cazul gazelor ce conțin 30 g/Nm³ hidrogen sulfurat, cum sînt gazele acide, provenite din diferite prelucrări, sau gazele reziduale, provenite din instalațiile de recuperarea sulfului prin procedeul Claus. Din cercetările efectuate într-o instalație pilot, a rezultat că, prin acest procedeu, poate fi absorbit și acidul cianhidric existent în gaze, în proporție de 70%.

Acest procedeu este în curs de aplicare într-o instalație industrială în construcție la Usti, în Cehoslovacia, din gazele reziduale provenite de la o instalație Rectisol, montată în cadrul unei uzine de gazificare a cărbunilor. Noua instalație Sulfint, care va fi pusă în funcțiune în anul 1984, dispune de o capacitate de producție de 18 t sulf/zi. Principalii indicatori tehnico-economici ai instalației Sulfint de la Usti sînt:

Debitul gazelor reziduale, Nm³/h	40000
Concentrația în hidrogen sulfurat a gazelor reziduale, g/Nm³	20
Concentrația în hidrogen sulfurat a gazelor purificate, mg/Nm³	max.20
Eficiența purificării, %	99,9
Producția de sulf recuperat, t/zi	18
Temperatura gazelor reziduale la intrare în instalație, °C	40
Putera instalației, kW	1500
Aburi, t/h	1,2
Apă de spălare, l/h	100
Ape reziduale rezultate conținînd sulfați, substanțe alcaline, săruri de fier, m³/h	10
Sulf rezidual, kg/h	50

Procedeul Sulfint constă din eliminarea hidrogenului sulfurat, printr-o oxidare selectivă, ce are loc într-un scruber, în mod similar ca și în procedeele Stretford, Giammarco-Vetrocoke sau Takahax. În comparație cu acestea, procedeul Sulfint prezintă următoarele avantaje:

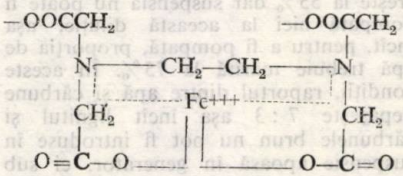
— lichidul folosit la spălarea gazelor este lipsit de toxicitate;

— viteza de reacție la oxidarea hidrogenului sulfurat la sulf elementar este foarte mare;

— reacția de formare a sulfului este selectivă, formarea de produse secundare fiind practic nulă;

— sulful recuperat este pur și poate fi utilizat ca atare.

Gazele destinate purificării sînt introduse într-un scruber de tip Venturi, prin care circulă un jet foarte puternic de fluid de spălare, care constă, în principal, dintr-o soluție apoasă a unui chelat de fier, cu următoarea compoziție:



Acesta cuplează sulful, prin trecerea fierului de la forma trivalentă la forma bivalentă. Fluidul, complexînd tot sulful existent în gaze, este trecut la un oxidator, în care, prin insuflare de aer, complexul chelat este reoxidat, iar sulful precipită sub formă de particule fine, ce se separă din soluție prin decantare. Soluția decantată este retrimisă cu ajutorul unei pompe la tubul Venturi din scruber. Șlamul de sulf rămas de la decantare este trimis la un nou decantor, din care se recuperează majoritatea fluidului de spălare. Din decantorul al doilea, soluția rămasă după decantare este trimisă într-o instalație de osmoză inversă, unde are loc separarea apei cu carbonați și sulfați alcalini. Această operație este deosebit de importantă, întrucît, de *p*H-ul fluidului de spălare depinde și viteza de reacție în oxidarea sulfului. Astfel, dacă *p*H-ul fluidului crește cu o unitate, viteza de oxidare a fierului bivalent din complex crește cu 20%, reducînd timpul de retenție al fluidului în bazinul de oxidare. Pe de altă parte, prin creșterea *p*H-ului fluidului pînă la *p*H = 10, fierul trivalent se precipită sub formă de hidroxid, iar la scăderea *p*H-ului sub 5, complexul este ireversibil descompus. *p*H-ul optim al fluidului trebuie menținut între 8 și 9, în aceste condiții reacția de oxidare și reducere decurgînd cel mai bine. Întrucît fluidul este corosiv, întreaga instalație trebuie executată din oțeluri inoxidabile sau din materiale plastice.

Cantitatea de fluid necesară absorbției hidrogenului sulfurat depinde atît de conținutul de hidrogen sulfurat al gazelor, cît și de concentrația în complex feric a fluidului de spălare. Fluidul de spălare este foarte activ chiar și la diluții mari, ca de exemplu 0,001 mol/l dar utilizarea lui este limitată de solubilitatea relativ redusă a complexului feric. În practică, se poate spune că, în funcție de concentrația în hidrogen sulfurat a gazelor supuse purificării, sînt necesari între 1,5 și 10 m³ fluid de spălare pe kilogram de hidrogen sulfurat.

Viteza de absorbție a hidrogenului sulfurat și de reacție a acestuia cu complexul fluidului este foarte mare, un grad de conversie de 95% obținîndu-se la o durată de contact de 0,05 s, fapt ce prezintă un important avantaj în dimensionarea scruberelor. Viteza fluidului de spălare în ejectoarele de tip Venturi variază între 5 și 20 m/s, în funcție de concentrația în hidrogen sulfurat a gazelor.

Spre deosebire de absorbție, care decurge extrem de repede, oxidarea fluidului cu precipitarea sulfului decurge lent și variază în funcție de *p*H între 30 și 60 min. De aceea oxidatoarele sînt voluminoase și consumul de aer pe kilogram de hidrogem sulfurat este de circa 15 Nm³. Decantoarele și oxidatoarele sînt de tipul celor folosite la tratamentul biologic al apelor reziduale.

Mecanismul de cuplare și decuplare al sulfului de complexul chelat de fier este foarte complicat și constă, probabil, din disocierea hidrogenului sulfurat și asocierea sulfului la complex.

Procedeul poate decurge la temperaturi variind între 10 și 50 °C, fără dificultăți. Viteza de absorbție a hidrogenului sulfurat și cea de oxidare a complexului cresc ușor, odată cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi de peste 50 °C, apar reacții secundare, așa încît această temperatură constituie o limită maximă de lucru.

Compușii organici ai sulfului, ca sulfura de carbon, și alții, nu sînt descompuși de fluidul de absorbție al hidrogenului sulfurat ci numai parțial dizolvați, așa încît sînt evacuați în atmosferă în timpul oxidării.

Separarea centrifugală a sulfului din apele reziduale este eficientă numai în cazul instalațiilor mari. Sulful astfel recuperat este retopit și filtrat, pentru obținerea unui produs de mare puritate. Ca produse secundare, în fluidul de absorbție rezultă foarte mici cantități de sulfați, care, în cazul instalațiilor mari, sînt separați printr-un proces de osmoză inversă.

(Hydroc. Proc. nr. 3/1982)

M.L.

Gazificarea cărbunilor în pat antrenat

Gazificarea cărbunilor este o metodă de a obține din cărbuni gaze ce pot fi folosite fie pentru combustie, fie ca materie primă pentru industria chimică. Această metodă este de fapt folosită pe scară industrială de mai multe decenii, diferitele procedee folosite deosebindu-se între ele după următoarele criterii principale:

— tipul de generator de gaze (gazificator);

— modul de introducere a cărbunelui în generator și de evacuare a cenușii;

— posibilitățile de adaptare a generatorului la anumite sorturi de cărbuni;
— compoziția gazelor obținute;
— soluțiile adoptate pentru reducerea poluării mediului înconjurător.

Din punctul de vedere al modului de introducere al cărbunilor în generator pentru asigurarea unei gazificări complete, toate procedeele de gazificare se pot clasifica în următoarele trei grupe:
— gazificare în pat fix;
— gazificarea în pat fluidizat;
— gazificarea în pat antrenat.

Autorii procedeului Totzek de gazificare în pat antrenat susțin că, la nivelul cunoștințelor actuale, acest procedeu prezintă cele mai multe avantaje, în comparație cu celelalte, întrucît prezintă următoarele caracteristice:
— este aplicabil la orice fel de combustibil solid;
— nu rezultă subproduse nevalorificabile;
— poluarea mediului înconjurător este minimă;
— se obține un gaz de sinteză de o calitate corespunzătoare pentru a fi utilizat, în continuare, ca materie primă pentru o foarte largă gamă de produse chimice (amoniac, metanol, acid acetic, glicoli, sinteze Fischer-Tropsch, sinteze de tip polimetilenic etc.).

În tabelul 1, se indică, comparativ, compoziția gazului de sinteză, rezultat prin cele trei grupe de procedee de gazificare, în cazul folosirii huilei și a lignitului.

Tabelul 1

Procedeul de gazificare / Cărbunele folosit	Pat fix		Pat fluidizat		Pat antrenat	
	lignit	huilă	lignit	huilă	lignit	huilă
Compoziția gazelor rezultate:						
bioxid de carbon, % vol.	34,0	28,0	19,0	24,0	11,9	10,5
oxid de carbon, % vol.	14,4	22,0	38,0	31,0	55,9	55,0
hidrogen, % vol.	36,2	38,7	40,0	41,0	29,6	32,1
azot + argon, % vol.	1,2	1,0	1,0	2,0	2,0	1,9
metan, % vol.	13,1	9,0	2,0	2,0	0,1	0,1
hidrocarburi superioare, % vol.	0,9	0,4	—	—	—	—
hidrogen sulfurat, % vol.	0,2	0,9	—	—	04	0,4
Total, % vol.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Putere calorică, kcal/Nm³	2 600	2 490	2 345	2 260	2 422	2 500

Procedeul de gazificare Totzek în pat antrenat este utilizat în peste 20 de instalații industriale, construite în perioada 1949—1981, din care ultimele, construite în anii 1980—1981, dispun de capacități de pînă la 14 726 000 m³/zi $CO + H_2$ și sînt utilizate, în principal, pentru obținerea gazelor de sinteză necesare fabricării amoniacului și metanolului. Caracteristica principală a acestui procedeu constă în introducerea cărbunelui sub formă de praf în generator, unde, în contact cu oxigenul și cu vaporii de apă, este transformat, în timp foarte scurt, la temperaturi ridicate (1500—1800 °C), în gaze, fără formarea de produse secundare. Primele instalații de gazificare foloseau, ca presiune de lucru, presiunea atmosferică, dar, pe baza experimentărilor efectuate în paralel începînd din anul 1975, instalațiile de gazificare noi au fost construite pentru o presiune de lucru de 30 at. Cu acest prilej s-a modificat și, respectiv, îmbunătățit și sistemul de alimentare cu cărbune a generatorului, în sensul că cărbunele fin măcinat este amestecat cu apă, sub forma unei suspensii cu aproximativ 40% apă și pompat ca atare. Aceasta este proporția optimă pentru antracit și huilă. În cazul cărbunelui brun și al lignitului conținutul în apă al suspensiei crește la 55% dar suspensia nu poate fi pompată nici la această diluție, așa încît, pentru a fi pompată, proporția de apă trebuie mărită la 75%. În aceste condiții, raportul dintre apă și cărbune depășește 7 : 3 așa încît lignitul și cărbunele brun nu pot fi introduse în suspensie apoasă în generator, ci sub formă de pulbere, prin intermediul unor vase intermediare, ce se mențin sub presiune.

În comparație cu procedeul de gazificare la presiunea atmosferică, gazificarea la presiunea de 30 at prezintă următoarele avantaje:
— gradul de conversie al carbonului în gaze crește (în cazul huilei, de exemplu, se atinge un grad de conversie de 99%);
— randamentul termic crește pînă la 93—95%;
— scade consumul specific de oxigen;
— se economisește energia necesară comprimării gazului de sinteză rezultat.

În cazul gazificării lignitului, în tabelul 2 se indică, comparativ, principalii indicatori tehnico-economici în două variante de gazificare, și anume, la presiunea atmosferică și la presiunea de 30 at, pentru o instalație de gazificare cu o capacitate de producție de 150 000 Nm³/h $CO + H_2$, cu o durată de funcționare anuală de 8 000 ore, ceea ce duce la o producție anuală de $1{,}2 \times 10^9$ Nm² $CO + H_2$ (tabelul 2).

Deși, așa cum rezultă din tabel, investiția, în cazul gazificării sub presiune, este cu circa 16% mai mare decît în cazul gazificării la presiunea atmosferică, prețul de cost este mai redus pentru gazul de sinteză, în medie cu 8%, influență deosebit de favorabilă.

Tabelul 2

Consumuri specifice pentru 1000 Nm³ $CO + H_2$	La presiunea atmosferică	La presiunea de 30 at.
Lignit, GJ	18	17,5
Apă, m³	2,0	1,1
Chimicale, (mărci vest-germane)	1,0	0,5
Valoarea investiției în 10^6 mărci	285	330
Necesar de personal	40	40

În prezent compania vest-germană Gesellschaft für Kohle Technologie studiază posibilitatea realizării unor generatoare sub presiune, de capacități tot mai mari, apreciind că, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, vor fi puse în funcțiune generatoare cu capacități de prelucrare de 2000 t cărbune pe zi care vor permite reducerea, în continuare, a costului gazelor de sinteză.

Oricum, experiența acumulată pînă acum în gazificarea cărbunilor, atît în instalațiile industriale, cît și în instalațiile semiindustriale recent construite, permite să se întrevadă faptul că în deceniul următor gazificarea cărbunelui și întreaga gamă de procedee de obținere a unor produse chimice organice de bază, obținute în prezent din produse petroliere, vor deveni o realitate industrială.

(Hydroc. Proc. 3/1982)

M.L.

Gazificarea autotermică a cărbunilor

Companiile vest-europene Ruhr Chemie și Ruhrkohle au construit o instalație pilot, pe care au experimentat din anul 1977 procedeul Texaco de gazificare a cărbunilor, pilot ce a funcționat nu mai puțin de 10 000 ore, experimentînd gazificarea a 11 sorturi de cărbuni. În aceste condiții, autorii experimentării susțin că au pus la punct un procedeu nou de gazificare, așa-numit de „a doua generație", superior după afirmațiile acestora procedelor din prima generație cu pat fix, cu pat fluidizat sau cu pat antrenat, întrucît principalele dezavantaje ale vechilor procedee au fost eliminate.

Noul procedeu Texaco RAG-RCH folosește cărbunele tot sub formă de pulbere fină, care, după ce este amestecat cu apă pentru a forma o suspensie, este măcinat umed, în continuare, pentru ca suspensia să fie și mai stabilă.

Prin alegerea și adaptarea unor mori corespunzătoare, este posibilă obținerea unei suspensii foarte concentrate de cărbune în apă, la o singură trecere prin moară. Pentru stabilizarea suspensiei, în anumite cazuri, se utilizează și mici cantități de aditivi. În aceste condiții, în funcție de natura cărbunelui folosit, s-a stabilit o concentrație maximă a cărbunelui cu suspensie, și o mărime

optimă a granulelor de cărbune, pentru ca viscozitatea suspensiei să nu depăşească o anumită limită, peste care suspensia nu mai poate fi pompată. Sub instalaţia de măcinare există un vas receptor, prevăzut cu dispozitiv de amestecare, în care se scurge şlamul de cărbune şi care serveşte şi ca rezervor pentru pompele de înaltă presiune, care injectează şlamul în reactorul de gazificare. Reactorul de gazificare este cilindric, vertical şi căptuşit cu cărămizi refractare. Alimentarea reactorului se face prin injectarea şlamului pe la partea superioară a reactorului pe unde se introduce şi oxigenul. Amestecarea şlamului cu oxigenul are loc instantaneu. Temperatura în reactor este superioară celei de topire a cenuşii. În aceste condiţii gazificarea completă a cărbunelui decurge în numai cîteva secunde.

Sub reactor, este montat un răcitor radiant, care răceşte gazele formate la o temperatură la care cenuşa se solidifică. Construcţia acestui răcitor, care este, totodată, şi un generator de abur, este astfel concepută încît contactul dintre suprafaţa de răcire şi cenuşă să fie minim, pentru a se asigura condiţii optime de transfer al căldurii.

Gazele de sinteză astfel răcite sînt evacuate printr-o gură de evacuare montată lateral la partea inferioară a răcitorului şi trimise la un al doilea răcitor, în care răcirea are loc prin convecţie. O parte din cenuşă se colectează pe la baza primului răcitor, de unde este evacuată într-un colector de cenuşă. Particulele fine de cenuşă antrenate de gaze trec împreună cu acestea prin reactorul al doilea.

Din amîndouă răcitoarele căldura este valorificată sub formă de aburi de înaltă presiune. Cenuşa colectată din cele două răcitoare este trimisă într-un vas cu apă, de unde este transportată sub formă de şlam, pentru o eventuală valorificare, sau descărcată în decantoare. Atît pompele folosite cît şi ventilele sînt de o construcţie specială, pentru a fi rezistente la abraziune.

Gazele de sinteză rezultate de la al doilea răcitor conţin mici cantităţi de pulberi fine de cenuşă, pentru a cărei eliminare sînt trecute printr-un scruber cu apă. Apa de spălare rezultată din scruber, după ce este răcită pentru recuperarea căldurii, este recirculată, după ce în prealabil este trecută printr-un decantor. În funcţie de natura cărbunelui şi de conţinutul în săruri solubile ale cenuşii, apa de spălare, ce este parţial înlocuită cu apă proaspătă, este supusă unei epurări chimice.

Experimentările efectuate cu acest procedeu în instalaţia pilot mai sus descrisă au durat 4 ani şi au costat, împreună cu instalaţia, 30 de mil. dolari, din care 60% a fost suportat ca subvenţie de către statul german.

În cele 10 000 ore de funcţionare, instalaţia a prelucrat peste 50 000 t cărbuni de 11 sorturi, din care 6 sorturi de cărbuni din regiunea Ruhrului, trei sorturi de cărbuni bituminoşi din S.U.A. şi alte două sorturi de cărbuni importaţi din alte regiuni.

Conţinutul în substanţe volatile al cărbunilor gazificaţi, care reprezintă, de fapt, vîrsta geologică a cărbunilor, a variat între 16 şi 41%, conţinutul în sulf a variat între 0,6 şi 3,9%, iar conţinutul în cenuşă între 6 şi 28%. Indicele Hardgrave, care indică friabilitatea cărbunelui, a variat între 47 şi 100 °. Mărimea maximă a cărbunelui livrat a fost de 10 mm, dar, în unele cazuri, cărbunele a fost livrat şi în granule de 50—70 mm. În toate cazurile, instalaţia de măcinare a fost adaptată sortului de cărbune disponibil, fără să se întîmpine dificultăţi în exploatare.

Temperatura în reactorul de gazificare a fost întreţinută între 1300 şi 1500 °C, cu valori extreme de 1200 şi 1600 °C. Presiunea de gazificare folosită a variat între 18 şi 40 at. Prin gazificarea a 8 t de cărbuni pe oră s-au obţinut pînă la 15 000 Nm³/h, depăşindu-se cu aproximativ 50% capacitatea de producţie proiectată, de 10 000 Nm³/h.

Concentraţia în cărbune a şlamului supus gazificării a fost în medie de 70% dar în unele cazuri a fost necesară folosirea unor suspensii de cărbune în apă mai diluate. Această concentraţie este determinată de tipul de cărbune utilizat.

Compoziţia gazului de sinteză rezultat poate fi reglată în limite relativ largi, în funcţie de condiţiile de reacţie. Compoziţia medie reprezentativă este următoarea: oxid de carbon 54%, hidrogen 34% şi bioxid de carbon 11%. Restul de 1% este alcătuit din azot, hidrogen sulfurat, argon sau metan. Raportul dintre oxidul de carbon şi hidrogen de 1,6 : 1 are un conţinut mai mare de hidrogen decît în situaţia în care alimentarea generatorului de gaze se face cu cărbuni sub formă de pulbere uscată. Randamentul în gaze de sinteză, exprimat sub forma energiei chimice de legătură din cărbune, este de 76%. Alte 18% se regăsesc sub formă de abur de înaltă presiune.

În ceea ce priveşte consumul de oxigen pe 1000 Nm³ gaz de sinteză, acesta a fost de 340 Nm³ şi se apreciază că în instalaţiile industriale el poate fi redus în continuare.

Gradul de conversie al cărbunelui supus gazificării a fost de 99%. Conţinutul în substanţe solide al suspensiei cu care a fost alimentat reactorul a fost în medie de 70%, iar mărimea granulelor de cărbune în suspensie a fost de pînă la 60% sub 90 de microni.

Autorii procedeului susţin că, din punctul de vedere al poluării mediului înconjurător, acesta nu ridică probleme deosebite întrucît apele reziduale, de exemplu în cazul prelucrării a 3900 t cărbune de Illinois, avea ca impurităţi halogeni şi sulfuri, în concentraţie de cîteva sute de părţi la milion şi hidrocarburi aromatice în cantităţi de sub o parte la miliard. Conţinutul în fenoli a fost de 4,5 părţi la miliard în cazul cărbunelui susmenţionat. Conţinutul în cationi al apelor reziduale a fost de ordinul zecimilor sau sutimilor de părţi la milion.

Autorii procedeului descris susţin că, în comparaţie cu procedele din „prima generaţie", acesta este singurul a cărui ape reziduale nu conţin gudroane sau fenoli care implică epurări biologice complexe.

În ceea ce priveşte compoziţia cenuşii, tot în exemplul menţionat, aceasta conţine urme de metale în proporţii de sub o parte la milion, aşa încît se apreciază că ea poate fi depozitată în halde fără ca să existe pericolul contaminării apelor freatice şi subterane cu sărurile existente în cenuşă.

Gazele de sinteză rezultate în timpul funcţionării instalaţiei pilot au fost utilizate într-o instalaţie existentă de oxosinteză, înlocuind astfel gazele de sinteză obţinute din hidrocarburi, fără ca prin această înlocuire să apară dificultăţi în instalaţiile de oxosinteză.

Pe baza experienţei acumulate s-a trecut la proiectarea unei instalaţii industriale pe acelaşi amplasament.

Referitor la economicitatea viitoarei instalaţii industriale, care va valorifica cu precădere praful de cărbuni ce se acumulează în instalaţiile de sortare a cărbunilor, autorii procedeului constată că preţul cărbunelui în R. F. Germania este prea ridicat şi ca urmare, ori se recurge la subvenţii, ori la cărbune importat.

În orice caz, acest procedeu se apreciază că va fi industrializat încă în actualul deceniu, principalele dificultăţi ce au fost întîmpinate în instalaţie, datorită proceselor de eroziune şi de coroziune, fiind în prezent complet înlăturate.

(Hydroc. Proc. 3/1982)

M.L.

Instalaţie de gazificare a lemnului

În prezent este în curs de construire o instalaţie pilot de gazificare care va fi amplasată la Smethwick în Midlands şi care va prelucra 12 t/zi biomasă în aproximativ 20 t/zi gaz de sinteză pentru producerea metanolului. Se va utiliza un procedeu de oxidare şi gazificare în două trepte care poate fi competitiv cu procedeele de gazificare a cărbunelui şi altele.

Instalaţia va utiliza un procedeu cu strat fluidizat şi va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1982.

European Chemical News, nr. 1033, mai 1982, p. 22

L.B.

Un nou procedeu de fabricare a anhidridei maleice

Societatea C-E Lumus împreună cu societatea Ftalital din Italia au pus la punct un procedeu cu strat fluidizat pentru producerea anhidridei maleice, Societatea Ftalital a realizat catalizatorul propriu pentru procedeul de oxidare a butanului în strat fix utilizat într-o instalaţie cu o capacitate de 3 000 t/an. În plus, aceasta a pus la punct un sistem îmbunătăţit de recuperare a anhidridei maleice bazat pe un solvent organic special care înlătură formarea acidului

maleic. Utilizarea butanului într-un sistem de reacție în strat fluidizat combinată cu procedeul de recuperare neapoasă a lui Ftalital va realiza o tehnologie superioară care are un preț de cost redus, o eficiență energetică mare și investiții de capital scăzute.

European Chemical News, nr. 1033, mai 1982, p. 26

L.B.

Un procedeu nou de fabricare a acidului fosforic

Procedeul de fabricare a acidului fosforic îmbunătățit pus la punct de Nippon Kokau (NKN) din Japonia realizează economii substanțiale ale cheltuielilor de exploatare în special a consumului de abur și acid sulfuric.

Procedeul original produce acid cu o concentrație a P_2O_5 de 28—32% iar concentrarea ulterioară necesită un evaporator cu vid. Procedeu nou este proiectat să producă acid cu o concentrație a P_2O_5 de 40—45% fără să se utilizeze evaporatorul cu vid. Cantitatea de abur utilizată pentru concentrarea P_2O_5 de la 28 la 40% a fost redusă de la 230 la 100 kg/t P_2O_5 într-o instalație de 500 t/zi. Conținutul de acid sulfuric în acid fosforic a scăzut de la 5 la 2% datorită scăderii consumului de acid sulfuric de la 2 660 la 2 550 kg. Randamentul de acid fosforic este peste 98%.

European Chemical News, nr. 1035, iun. 1982, p. 23

L.B.

Un procedeu economic de fabricare a superfosfatului simplu

Superfosfatul simplu a fost pînă acum cîțiva ani unul dintre cele mai utilizate îngrășăminte. Declinul lui a început atunci cînd s-au introdus îngrășăminte cu un conținut mai mare de substanțe active. Superfosfatul simplu are însă avantajele de a necesita un proces simplu de fabricare și investiții relativ reduse. Procedeul nou de preparare ESPINDESA/ERT poate fi împărțit în 5 operații: măcinarea rocii fosfatice, prepararea acidului sulfuric, atacul rocii și preîntărirea, granularea și uscarea și recuperarea vaporilor și a prafurilor. Primele două operații sînt identice cu procesul convențional, celelalte fiind diferite. Acidul sulfuric diluat și roca fosfatică sînt amestecate într-un reactor cîteva secunde și produsul rezultat trece prin gravitate la un conveier de preîntărire pe care după cîteva minute se îngroașă și se solidifică. Masa obținută este transformată în pulbere pentru a ușura granularea. Granularea și uscarea se fac în același utilaj. Superfosfatul pulbere intră într-un granulator cu tambur rotativ unde este amestecat și granulat cu particulele fine reciclate. Uscarea se realizează aproape de ieșirea din granulator și implică adăugare de acid sulfuric și de carbonat de calciu măcinat. Căldura produsă de reacție usucă produsul, iar sulfatul de calciu format încapsulează produsul. Se obține un superfosfat care conține 18% P_2O_5 solubil în citrat. Fluorul este principalul poluant al procesului și este recuperat printr-un sistem convențional. Deoarece nu este necesară uscarea superfosfatului într-un uscător convențional, sistemul de recuperare a vaporilor și prafului este mai simplu decît în procedeele convenționale. Avantajele acestui procedeu sînt: nu necesită 2 depozite pentru produsul proaspăt și pentru cel granulat; volumul de gaz, care trebuie tratat în sistemul de recuperare a vaporilor și prafului este mai mic și permite utilizarea unui echipament mai mic; este necesar un personal de deservire mai redus; cheltuielile de întreținere și de manipulare a solidelor sînt mai mici; instalația este compactă; se utilizează un raport scăzut de reciclare.

Phosphorus and Potassium, nr. 119, mai—iun 1982, p. 34

L.B.

Procedeu pentru solidificarea lichidelor

Un procedeu nou economic, pentru solidificarea lichidelor, a fost pus la punct de Sandvik Process Systems GmbH din R. F. Germania. Acesta solidifică diferite produse lichide în particule mici regulate sau pastile cu ajutorul unor răcitoare cu bandă de oțel. Lichidul ce urmează să fie solidificat în particule fine este alimentat, cu ajutorul unui dispozitiv de format picături, pe transportorul cu bandă de oțel. Lichidul alimentat sub formă de picături individuale, pe banda care se mișcă, este răcit pînă cînd la capătul benzii se descarcă particule solide. Instalația este astfel concepută încît nu se defectează și poate fi ușor demontată și curățită în numai cîteva minute putîndu-se astfel obține randamente mari de producție. Manipularea și producerea materialului se realizează fără producerea prafului.

Acest procedeu, „Rotoform" se utilizează cu succes la producerea caprolactamei, acizilor grași, alcoolilor grași, acidului benzoic, cerurilor și a diferitelor tipuri de adezivi în topitură caldă.

Nitrogen, nr. 138, iul—aug. 1982, p. 31

L.B.

Un catalizator îmbunătățit pentru sinteza amoniacului

Azotul atmosferic este încă utilizat pentru fabricarea amoniacului din care se fabrică compuși cu conținut de azot. Această metodă de fixare a azotului necesită un consum mare de energie. Într-o instalație de fabricare a amoniacului conversia azotului și hidrogenului în amonic se realizează pe un catalizator. Chiar și în aceste condiții, conversia se realizează numai în proporție de 20% fiind necesară o reciclare a reactivilor nereacționați. Fiind necesar un catalizator mai eficient, cercetătorii de la Universitatea din Bath-Anglia și Universitatea din Palermo — Italia au constatat că zeoliții acționează ca un catalizator la sinteza amoniacului. Acestia acționează ca site moleculare, permițînd moleculelor cu o anumită dimensiune să treacă, reținînd moleculele cu dimensiuni diferite. În experiențele recent efectuate s-a constatat că prin acțiunea luminii asupra apei care conține un zeolit modificat, a cărui ioni de calciu au fost înlocuiți cu ioni de titan și prin care s-a barbotat azot, se produce amoniac. La început catalizatorul se uza după aproximativ 2 ore, dar apoi s-a pus la punct o metodă de reglare a schimbului ionilor de calciu cu ioni de titan, asigurîndu-se astfel o sinteză continuă a amoniacului.

Nitrogen, nr. 138, iul—aug. 1982, p. 32

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În U.R.S.S. a intrat în funcțiune instalația de fosfat de amoniu de la Almalyk, cu o capacitate de 400 000 t/an N. În această zonă, capacitatea totală de fabricare a fosfatului de amoniu a ajuns la 600 000 t/an N.

De asemenea, Techmashimport a semnat un contract cu Chemoproject din R. S. Cehoslovacă pentru furnizarea a 4 instalații de uree, fiecare cu o capacitate de 1 000 t/zi, care vor fi amplasate la Odesa (2 instalații), Grodno și Dzerzhinsk. Instalațiile vor utiliza procedeul Stamicarbon de stripare a ureei. Echipamentul va fi fabricat în R. S. Cehoslovacă.

Nitrogen, nr. 136, mart-apr. 1982, p. 13

L.B.

Chemocompex din R. P. Ungară a încheiat un contract în valoare de 14 mil. dolari cu un consorțiu japonez, care cuprinde Sumitomo Chemical, Sumitomo Corp. și Mitsui Engineering and Ship building, pentru construirea unei instalații de acid azotic care va înlocui utilajele existente și va intra în funcțiune în anul 1984. Capacitatea anuală va fi de 30 000 t acid azotic concentrat și 60 000 t acid azotic diluat. Procedeul de sinteză directă adoptat nu necesită acid sulfuric.

Nitrogen, nr. 136, mart.-april. 1982, p. 13

L.B.

Societatea UKF din Anglia a prevăzut să instaleze un nou turn de perlare a îngră-

şămintelor pe bază de azotat de amoniu la complexul său de la Ince, Eheshire. Turnul va avea o capacitate de 500 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1984. El va înlocui probabil turnul existent de 300 000 t/an, construit de Chemico în anul 1968. În prezent, capacitatea de fabricare a azotatului de amoniu a societăţii UKF, la Ince, este de 1 900 t/zi, aceasta incluzînd şi noua instalaţie de 250 000 t/an construită de Sim-Chem şi care utilizează procedeul Stamicarbon.

Nitrogen, nr. 136, mart.-april. 1982, p. 13

L.B.

În Egipt, societatea Safaga Fertilizer Co. va construi un complex de îngrăşăminte la Safaga, pe coasta Mării Roşii, care va cuprinde o instalaţie de amoniac/uree, cu o capacitate de 1 000 t/zi (instalaţia de amoniac va utiliza procedeul Haldor Topske, iar cea de uree procedeul Snamprogetti), una de DAP, cu o capacitate de 1 600 t/zi, şi una de NPK, cu o capacitate de 1800 t/zi, precum şi utilaje pentru fabricarea acidului sulfuric.

Nitrogen, nr. 137, mai-iun. 1982, p. 14

L.B.

În Maroc, societăţile japoneze, Mitsui and Co şi Mitsui Engineering and Shipbuilding, şi societatea Fomento de Comercio Exterior SA din Spania vor construi 6 instalaţii de acid sulfuric cu absorbţie dublă, fiecare cu o capacitate de 2 300 t/zi, care vor intra în funcţiune în anul 1984. Acestea vor uiliza procedeul Monsanto Enviro-Chem, şi vor fi situate la Jorf Lasfar, unde vor exista şi instalaţii pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate totală de 4 000 t/zi P_2O_5, care vor utiliza procedeul Rhône-Poulenc.

Sulphur, nr. 159, mart.-april. 1982, p. 15

L.B.

Societatea Impianti Gas Internationali (IGI) va furniza o instalaţie de recuperare a sulfului în Suedia, pentru B. P. Raffinaderi Goteborg. Instalaţia va face parte din complexul de rafinării de la Gottenburg, va utiliza procedeul Claus modificat, pus la punct de Standard Oil Co. din Indiana, şi va fi capabilă să producă pînă la 6 t/zi sulf de calitate superioară din fluxul de gaze de la instalaţia de desulfurare cu monoetanolamina din cadrul rafinăriei.

Sulphur, nr. 159, mart.-apr. 1982, p. 12

L.B.

Societatea Caprolactam SA, alcătuită din Petroquimica General Mosconi din Argentina şi Inventa AG din Elveţia, vor construi o instalaţie de caprolactamă la Ensenada, aproape de La Plata. Instalaţia, care va intra în funcţiune în anul 1985, va avea o capacitate de 33 000 t/an şi în plus se vor obţine ca produs secundar 60 000 t/an sulfat de amoniu. Ca materii prime se vor utiliza ciclohexan, (35 000 t/an) care va fi furnizat de Mosconi, amoniac care va fi separat din gaze naturale, şi acid sulfuric, din import sau care se va obţine prin sinteză din gazele naturale acide.

Nitrogen, nr. 136, mart-april. 1982, p. 14

L.B.

Societatea Scottlish Agricultural Industries (SAI) a prevăzut instalarea unei noi instalaţii de fabricare a acidului azotic la Leith, Edinburgh, care va avea o capacitate de 750 t/zi. SAI mai are la Leith două instalaţii de acid azotic, cu o capacitate de 139 000 t/an, şi instalaţii pentru prepararea acidului fosforic, acidului sulfuric, MAP, NPK şi azotatului de amoniu.

Nitrogen, nr. 137, mai-iun. 1982, p. 13

L.B.

În Mexic a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de uree a Societăţii Fertimex, care este amplasată la Pajaritos. Aceasta este una dintre cele două instalaţii proiectate de Snamprogetti pentru a produce uree perlată pentru export, în special în America Latină. Necesarul de amoniac al instalaţiei este furnizat de Petroleus Mexicanos (Pemex) de la instalaţia din apropiere de Cosoleacaque. A doua instalaţie va intra în funcţiune în anul 1983.

Nitrogen, nr. 137. mai-iun. 1982, p. 14

L.B.

În R. P. Bulgaria la Burgas, Societatea K.T.I. din Olanda va extinde instalaţia de etilenă existentă de la 250 000 la 300 000 t/an prin construirea unui nou cuptor, care va intra în funcţiune în anul 1984. În R. P. Bulgaria este necesară o extracapacitate pentru etilenă care va fi utilizată în instalaţiile petrochimice planificate să fie implementate în următorii cîţiva ani.

European Chemical News, nr. 1033, mai 1982, p. 25

L.B.

Societatea Technipetrol, din Italia, va construi la Pazin, în R. F. S. Iugoslavia, o instalaţie de oxid de etilenă cu o capacitate de 20 000 t/an şi una de etilenglicol cu o capacitate de 40 000 t/an. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1983.

European Chemical News, nr. 1033, mai, 1982, p. 25

L.B.

În Norvegia Societatea Norsk Hydro a prevăzut investirea a 9 mil. NKr în cele trei instalaţii de la Telemark-Porsgrunn, Notodden şi Rjukan în timpul anilor 1982—1984. Investiţiile pentru instalaţiile de la Glomfjard şi Karmoy în aceeaşi perioadă vor fi de 950 mil. NKr.
Proiectele includ o modernizare a instalaţiei de magneziu de la Porsgrunn care implică înlocuirea celulelor vechi electrolitice cu unele noi şi tot la Porsgrunn construirea unei noi instalaţii de argon.

European Chemical News, nr. 1033, mai 1982, p. 26

L.B.

Technipetrol, din Italia, va construi în Egipt la Alexandria o instalaţie de policlorură de vinil suspensie cu o capacitate de 80 000 t/an care se va baza pe procedeul pus la punct de B. F. Goodrich. De asemenea, Egyptian Petrochemical Company va construi în timp util o instalaţie de clorură de vinil monomer cu o capacitate de 100 000 t/an pentru a furniza materia primă instalaţiei de policlorură de vinil.

European Chemical News, nr. 1033, mai 1982, p. 26

L.B.

Un complex de îngrăşăminte va intra în funcţiune la Haldia, în India, care după cum anunţă societatea Hindustan Fertilizer Corp. va cuprinde o instalaţie de amoniac cu o capacitate de 163 000 t/an N, o instalaţie de uree cu o capacitate de 79 000 t/an N şi o instalaţie de îngrăşăminte compuse cu o capacitate de 375 000 t/an, precum şi utilaje pentru fabricarea acidului fosforic, sulfuric şi azotic.

Nitrogen, nr. 137, mai—iun. 1982, p. 15

L.B.

În India, societatea Gujarat State Fertilizers va construi o instalaţie de fosfat diamoniacal pe coasta Saurashtra cu o capacitate de 800 t/zi DAP. În plus, societatea va mai construi un complex de amoniac/uree care va fi capabil să producă 1 350 t/zi amoniac şi 1 800 t/zi uree.

European Chemical News, nr. 1031, mai 1982. p. 32

L.B.

Societatea Speichim din Franţa va construi în Tanzania o instalaţie pentru fabricarea alcoolului din melase de sfeclă de zahăr după un procedeu propriu cu economie de energie. Instalaţia va avea o capacitate de 10 mil. l/an alcool etilic anhidru care va fi amestecat într-un raport de 1—2: 10 cu benzină ceea ce nu va implica o modificare a motorului, sau o creştere a consumului.

European Chemical News, nr. 1031, mai 1982, p. 34

L.B.

Societatea Siry Chamon Impianti din Milano va construi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 1 400 t/zi pentru Solmine SpA la Scarlino. Instalaţia va intra în producţie în anul 1984 şi va fi una dintre cele mai mari instalaţii de ardere a piritei din Europa de vest. Se va utiliza procedeul Sirycon cu dublă absorbţie.

European Chemical News, nr. 1033, mai, 1982, p. 30

L.B.

din țările socialiste

Evoluția produselor agrochimice în țările socialiste

Consumul mediu de îngrășăminte al țărilor membre CAER a crescut la circa 10,9 kg/ha în anul 1965 la 25,3 kg/ha în 1970 și respectiv la 40,2 kg/ha în 1975 pentru a atinge un consum mediu de 45 kg/ha în anul 1980.

Producția totală de îngrășăminte chimice a țărilor membre CAER a cunoscut în deceniul trecut următoarea dinamică, exprimată în mil. t substanță activă (tabelul 1).

Tabelul 1

	1970	1975	1979	1980
Total producție	20,5	32,71	34,70	37,20
din care:				
Uniunea Sovietică	13,10	21,10	22,14	24,80
Polonia	1,63	2,58	2,44	2,24
Cehoslovacia	0,68	1,09	1,20	1,23
Ungaria	0,52	0,70	1,04	1,05
Bulgaria	0,43	0,63	0,69	0,72

În paralel cu creșterea producției de îngrășăminte în țările socialiste, s-a dezvoltat și o puternică industrie de antidăunători a cărei producție exprimată în mii t substanță activă a evoluat după cum se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

	1970	1975	1979	1980
Total producție	249,3	405,0	449,4	450
din care:				
Uniunea Sovietică	164	264	284	262
Ungaria	4,9	16,3	23,1	23,7
Bulgaria	14,6	19,0	16,9	18,0
Cehoslovacia	10,8	13,8	16,0	16,0
Polonia	10,4	12,6	11,2	10,5

Tabelul 3

	1970	1975	1979	1980
Total consum	17,67	27,54	28,14	30,0
din care:				
U.R.S.S.	10,32	17,25	17,37	18,65
Polonia	2,42	3,46	3,57	3,68
Cehoslovacia	1,23	1,60	1,75	1,73
Ungaria	0,84	1,52	1,50	1,52
Bulgaria	0,64	0,68	0,82	0,90

Din examinarea tabelului 2 rezultă că în perioada 1970—1975 producția de antidăunători a țărilor membre CAER a crescut cu peste 60% acoperind în mare măsură nevoile proprii, situație în care în perioada 1976—1980, creșterea producției de antidăunători a fost de numai 10%.

În ceea ce privește consumul de îngrășăminte al țărilor membre CAER, acesta a crescut de asemenea în paralel cu creșterea producției. În tabelul 3 este indicat consumul de îngrășăminte chimice pe perioada 1970—1980, în mil. t substanță activă (tabelul 3).

Creșterea totală a consumului de îngrășăminte a dus în mod inerent și la creșterea consumului de îngrășăminte la hectar. Astfel, la nivelul anului 1980, consumul de îngrășăminte la hectar a atins 250—265 kg în Cehoslovacia, 230 kg în Ungaria, 193 kg în Polonia și 120 kg în Bulgaria.

Consumul de îngrășăminte cu azot acoperind necesarul intern s-a creat, ca urmare a realizării noilor instalații moderne de mare capacitate și disponibilități pentru export. Ca urmare, exportul de îngrășăminte cu azot al țărilor membre CAER a crescut de la 0,9 mil. t. în anul 1970 la 1,8 mil. t. în anul 1975, pentru a atinge 2,9 mil. t în anul 1980.

În actualul plan cincinal producția de îngrășăminte chimice ale țărilor membre CAER se prevede a se dezvolta în continuare.

Astfel, în Uniunea Sovietică în care în perioada 1976—1980 s-au alocat 12 mrd. de ruble pentru industria de îngrășăminte în cincinalul 1981—1985 s-au alocat 14 mrd. de ruble, situație în care la sfîrșitul acestui cincinal exportul de îngrășăminte al Uniunii Sovietice se apreciază că va crește cu circa 4 mil. t.

În Bulgaria, ca urmare a noilor capacități care se construiesc în acest cincinal se apreciază că producția de îngrășăminte va atinge în anul 1985 2 mil. t. Capacități noi de producție pentru îngrășămintele chimice se prevăd în actualul plan cincinal și în celelalte țări socialiste.

(Chem. Tech. 2/1982)

M.L.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A POLIBUTADIENEI

BREVET R.S.R. nr. 76565

Invenția se referă la un procedeu de obținere a polibutadienei lipsită de curgere la rece, prin mecanism anionic.

Procedeul constă în aceea că butadiena se supune reacției de polimerizare în prezența unui inițiator polistiril-litiu cu masa moleculară de 7 000— 10 000 g mol.$^{-1}$.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— lipsa practic totală a curgerii la rece a polibutadienei rezultate, înlăturîndu-se astfel dificultățile produse de acest fenomen la depozitare, transport și manipulare;

— viscozitatea redusă a soluțiilor de polimer obținut;

— adeziunea și autoadeziunea redusă a polimerilor.

Dosar nr.: 99226 Int.Cl^{3}: CO8F2/26//CO8F 36/06
Data înregistrării: 15.11.1978 Titular: Combinatul petrochimic — Brazi, Ploiești.
Data publicării: 30.05.1981

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Rezonanţa electronică de spin a radicalilor trapaţi din polipeptide policristaline iradiate cu radiaţii γ. Dipeptidele policristaline (glicil-glicină, glicil-L-valină, glicil-L-leucină, L-alanil-glicină, L-propil-L-alanină) au fost iradiate cu radiaţii γ la temperatura camerei, în absenţa aerului. Apoi acestea s-au dizolvat în soluţii apoase conţinînd un captor de spin (2-metil-2-nitrozopropan). Din spectrele RPE s-a determinat structura radicalilor nitroxid, separaţi prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă. În cazul peptidelor glicidice s-a observat eliminarea unui hidrogen de la atomii de carbon din poziţia α ai carboxililor terminali şi din lanţurile laterale. În cazul L-alanil-glicinei s-a constatat eliminarea unui atom de hidrogen din restul glicil şi formarea unui radical de dezaminare. În cazul L-propil-L-alaninei, s-a observat o reacţie de deschidere a ciclului (dezaminare), de decarboxilare şi de eliminare a unui atom de hidrogen de la carbonul terminal din poziţia 2.

MAKINO, K. şi RIESZ, P., Can. J. Chem. **60**, nr. 12, iun. 1982, p. 1480—1485.

T.S.

Mecanismul transportului de cupru printr-o membrană lichidă de tip diafragmă. O nouă tehnică care poate separa şi concentra soluţi dizolvaţi şi ioni în soluţii apoase cu ajutorul unor membrane lichide a atras recent deosebit interes. În special procesul prin membrane lichide conţinînd un purtător mobil poate conduce la efecte intense de selectivitate şi concentrare. Deşi extracţia lichid—lichid a cuprului cu reactivi LIX este una din extracţiile cu solvent care are importanţă, mai ales în procese hidrometalurgice, concentrarea şi separarea cuprului cu membrane lichide conţinînd reactivi LIX drept purtător mobil nu au fost suficient studiate şi mecanismul trecerii prin asemenea membrane nu a fost bine elucidat. Autorii au urmărit să lămurească mecanismul trecerii ionilor de cupru printr-o membrană lichidă. Viteza de permeabilitate a ionilor de cupru prin membrană lichidă de tip diafragmă a fost măsurată folosind LIX64N drept purtător mobil cu care a fost impregnată membrana. Au fost urmărite influenţele concentraţiei purtătorului şi a acidului asupra vitezei de permeabilitate. Aparatul de permeabilitate era alcătuit din două semicelule de sticlă între care era montată o membrană de teflon imersată în prealabil într-o soluţie de LIX64N în petrol lampant. Mecanismul de permeabilitate poate fi exprimat printr-un proces de difuziune în membrană a unui complex chelatic între cupru şi purtător, urmat de reacţia de stripare la interfaţa între membrană şi faza de stripare.

KATAOKA, T., NISHIKI, T. şi UEYAMA, K., Bull. Chem. — Soc. Jpn., 55, nr. 4, apr. 1982, p. 1306—1309.

E.B.

Cu privire la adsorbţia unor amestecuri de parafină—olefină pe zeoliţi NaX şi NaY, în fază lichidă. 2. Rezultate experimentale obţinute pe zeoliţi NaX şi NaY. În prima parte a acestei lucrări au fost prezentate bazele teoretice pentru descrierea echilibrului de adsorbţie, din soluţii de neelectroliţi, a unui amestec de dehidrogenare a unei fracţiuni de *n*-parafine care conţine α-olefine şi aromatice. S-a arătat că, la anumite premise, din izotermele de exces experimentale, se pot calcula factorii de separare, valorile de adsorbţie limite cît şi izotermele individuale. Cercetări cu privire la adsorbţia din fază lichidă a unor amestecuri parafină—olefină, lipsite de aromatice, pe zeoliţi de tip X şi Y au fost efectuate numai în măsură redusă. În lucrarea de faţă, autorii publică rezultatele obţinute la măsurarea izotermei de exces pe sistemele: hexan-olefină-1 — NaX, octan-oct-1-enă-NaX, decan-dec-1-enă-NaX, precum şi dodecan tetradec-1-enă pe zeoliţi Nax şi NaY. Cercetările de adsorbţie au fost efectuate cu ajutorul metodei Batch. Izotermele de exces au arătat toate un maxim la concentraţii mai mici de olefină. Olefinele sînt mai puternic adsorbite decît parafinele. Factorii de separare cresc în seria omologă a olefinelor, în amestec cu *n*-hexan, pe zeoliţii NaX. Micşorarea valorii factorului de separare, precum şi a valorii adsorbţiei la interfaţă este pusă în legătură cu micşorarea numărului de cationi în golurile reţelelor de zeoliţi.

HERDER, H., EINICKE, W.-D., MESSOW, U., QUITZSCH, K. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech., 34, nr. 7, iul. 1982, p. 364—367.

E.B.

Cinetica şi mecanismul reacţiei Cr(III) cu cianuri de metale. 2. Formare de complecşi cu octacianomolibdat (IV). Formarea de complecşi dintre Cr(III) şi $Mo(CN)_8^{4-}$ urmează o cinetică de ordinul 2, fiind de ordinul întîi faţă de fiecare reactant. Viteza este corelată liniar cu *p*H în domeniul valorilor de *p*H joase. Efectul de sare este negativ şi de caracter exponenţial. Viteza descreşte cu creşterea constantei dielectrice. Au fost evaluaţi parametrii termodinamici. Analiza chimică corespunde formulei $CrMo(CN)_6(H_2O)(OH)$. Formarea $Cr(CN)_2^+$ ca produs intermediar a fost identificată polarografic. Se propune un mecanism de reacţie posibil şi se deduce legea de viteză corespunzătoare.

MALIK, W. U., SRIVASTAVA, S. P., THALLAM, K. K. şi GUPTA, V. K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **109**, nr. 4, 1982, p. 345—353.

A.W.

Studiul cineticii transformărilor poliforme şi influenţa acestora asupra procesului de sinterizare a oxidului de aluminiu. Fenomenul de polimorfism care apare în cazul oxidului de aluminiu are o serie de importante aplicaţii practice în diferite domenii (creşterea monocristalelor de rubin şi safir, cataliză, obţinerea de alumine speciale prin sinterizare ş.a.). Autorii au stabilit legile cinetice ale transformării polimorfe ale γ-Al_2O_3, obţinute prin calcinarea $Al(OH)_3$. S-a constatat că în absenţa unei presiuni exterioare, în cazul transformării polimorfe studiate, nu apar fenomene de compactizare în procesul de recristalizare γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$. O creştere sensibilă a densităţii produsului finit se poate realiza prin atingerea unui grad înalt de compactizare la rece a pulberilor de $\gamma - Al_2O_3$.

SPIVAK, I. I. şi RÎŞTOV, V. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 7, iul. 1982, p. 1166—1171.

G.G.

Studiul cineticii reacţiei dintre Y_2O_3 şi SiO_2. S-a studiat cinetica reacţiei în stare solidă dintre cantităţi echimoleculare de Y_2O_3 şi SiO_2 amorf. Descrierea cineticii reacţiilor este făcută pe un model logaritmic, care arată că difuziunea şi nucleaţia sînt trepte determinate de viteză. Mecanismul se schimbă cu temperatura. La 1100°C, reacţia dintre SiO_2 amorf şi Y_2O_3 are loc prin intermediul difuziunii. La temperaturi mai înalte (1300—1500°C) apare o schimbare de fază a SiO_2 amorf în cristobalit, printr-un proces de nucleaţie şi se produce o reacţie între cristobalit şi Y_2O_3. De asemenea, poate avea loc o tranziţie de fază de la starea amorfă la cea cristalină în produsul de reacţie. Aceasta poate avea un efect asupra vitezei de reacţie, deoarece primul reactant trebuie să difuzeze prin faza amorfă şi după faza de tranziţie, prin stratul de produs cristalin.

MARKKU, L. şi HEIKKI, N. Finnish Chem. Letters, nr. 3—4, 1982, p. 29—33

T.S.

Cinetica deshidratării în fază de vapori a alcoolilor pe alumină şi alţi catalizatori. S-a studiat cinetica deshidratării în fază de vapori a alcoolilor izopropilic, *n*-butilic, izobutilic, sec-butilic, *terţ*-butilic pe alumină, silice-alumină şi site moleculare, într-un reactor cu pat fix, în condiţii izoterme, în domeniul de temperatură 200—400°C, la presiune atmosferică. Catalizatorii au fost caracterizaţi fizico-chimic prin suprafaţă specifică, volum de pori, rază medie a porilor şi aciditate. Ca produse principale de reacţie se obţin alchenele corespunzătoare şi urme de eter. S-a găsit că reacţia de deshidratare este de ordinul întîi. Rezultatele experimentale s-au dovedit în bun acord cu valorile propuse pe baza ecuaţiilor de viteză. Se constată o dependenţă directă a vitezei de deshidratare de aciditatea catalizatorului. În cazul catalizatorului de silice—alumină şi site moleculare 10X, constantele de viteză prezintă o dependenţă liniară de stabilităţile ionilor carboniu ai alcoolilor respectivi.

RAVINDRAM, M. şi MURTHY, K. S., Hung. J. Ind. Chem., 9 nr. 4, 1981, p. 347—363.

T.S.

Cinetica polimerizării prin radicali, 34. Dependența lungimii de catenă de constanta de viteză a închiderii catenei la polimerizarea prin radicali. Autorii au studiat aplicabilitatea teoriei recent publicate a lui Mahabadi și O'Driscoll. Ei au arătat că, în sistemele în care viteza de polimerizare este proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației inițiatorului (cu excepția cazurilor unui transfer puternic de catenă), constanta de viteză a închiderii catenei nu poate depinde de gradul de polimerizare. Pentru a demonstra aceasta, autorii au presupus cazul invers și au demonstrat, că viteza de polimerizare astfel calculată reclamă valori ale ordinului de reacție raportat la monomer și la inițiator, care nu numai că diferă considerabil de valoarea teoretică clasică, dar vine în contradicție și cu faptele experimentale.

TÜDÖS, F. și FÖLDES-BEREZSNICH, T., Magy. Kém. Folyóirat. 88, nr. 5, mai 1982, p. 213—217.

A.W.

Cataliza din punctul de vedere al chimiei coordinative. Abordarea chimico-coordinativă a catalizei pleacă de la presupunerea (postulatul) că toate legăturile dintre catalizator și reactant sînt legăturii EPD-EPA (EPD = donori de pereche de electroni; EPA = acceptor de pereche de electroni) și sînt necesare cel puțin două asemenea legături. O condiție esențială a catalizei este slăbirea legăturilor învecinate cu legăturile EPD-EPA dintre catalizator și reactant. Această slăbire a legăturii crește cu forța de interacțiune, care pentru un reactant dat depinde, la rîndul ei, de forța în puncte a catalizatorului. Pentru reacții de tip eliminare, există o bună corelație între forța în punctul EPA și activitate, în timp ce reacțiile în care este implicat numai hidrogenul ca specie eliminată, cum este schimbul H/D sau (de) hidrogenarea, precum și oxidările sînt favorizate de o bazicitate ridicată (forță în punctul EPD mare). Rezultatele privind mecanismul la reacțiile de eliminare se explică cel mai bine, luîndu-se în considerație cooperarea între punctele EPA și EPD. O forță EPA mare favorizează mecanismul El, iar o forță EPD mare, mecanismul ElcB, în timp ce forțe echilibrate favorizează mecanismul E2. O problemă importantă la discutarea catalizatorilor micști este variația forței în puncte, funcție de compoziție. În afară de forță, trebuie luat în considerație numărul de puncte (ceea ce nu a fost făcut în cadrul prezentului articol).

NOLLER, H., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 109, nr. 4, 1982, p. 429—448.

A.W.

Puncte de vedere chimice la alegerea catalizatorilor pentru oxidarea selectivă, prin cataliză eterogenă, și amoxidarea propenei. Pentru oxidarea selectivă și amoxidarea propenei se cunosc peste 500 de compoziții de catalizatori formați din oxizi polimetalici. Corelația dintre structura și compoziția fazelor catalizatorilor formați din oxizi micști și activitatea lor, precum și selectivitatea pentru oxidarea selectivă și amoxidarea propenei nu pot fi încă descrise printr-o concepție unitară. De aceea, pe baza unor deducții fundamentate prin analogii coordinativ-chimic și organo-chimic, care au putut fi aplicate eficient pentru alegerea de catalizatori pentru oxidarea selectivă de hidrocarburi, s-a încercat stabilirea unor ipoteze pentru înțelegerea selectivității catalitice a unor catalizatori formați din oxizi multimetalici pentru oxidarea selectivă și amoxidarea propenei. Punctul de plecare a acestei concepții este reacția de adiție analogă celei a liganzilor din chimia complecșilor, a oxigenului la propena chimiosorbită în sfera de coordinație a cationilor metalici la suprafața soluțiilor solide ale oxizilor de metale. Pe baza acestei concepții modelare se pot trage deducții cu privire la compoziția și structura fazelor oxizilor metalici adecvați drept catalizatori pentru oxidarea și amoxidarea propenei, respectiv pentru oxidarea selectivă a acroleinei la acid acrilic.

KRIPYLO, P., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 7, iul. 1982, p. 371—373.

E.B.

Silice-alumină activată pe cale hidrotermică. 2. Variații în activități catalitice pentru izomerizarea și polimerizarea 1-butenei și în cantitatea de acid cu un tratament prealabil de temperatură. În studii anterioare, autorii au dezvoltat tehnica activării pe cale hidrotermică în vederea preparării unui catalizator de silice-alumină bine amestecat și complet hidroxilat. Pe acest catalizator au fost cercetate apoi relația dintre activitatea catalitică pentru izomerizarea 1-butenei, cantitatea de acid, precum și cantitatea și distribuția atomilor de aluminiu. În prezentul studiu, au fost investigate dependențele de temperatura de degazare ale activităților catalitice în cazul izomerizării și polimerizării 1-butenei, cantitatea de acid și numărul grupelor hidroxil de la suprafață la un catalizator de silice-alumină activat pe cale hidrotermică, SA-*n*MHT, unde $n = 13$, 25 sau 50, indicînd conținutul în alumină, în %-greutate. Domeniul temperaturii de degazare (T_d) a fost 25—700°C. S-au constatat următoarele: activitatea catalitică pentru izomerizarea 1-butenei (k_i) se modifică substanțial cu T_d, fiind maximă de 300°C; selectivitatea *cis*/*trans* (c/t) este circa 0,9 sub 500°C, dar depășește 1,2 la 700°C, activitatea catalitică pentru polimerizarea 1-butenei (k_p) crește pînă la 300°C și devine constantă peste această temperatură; cantitatea de acid (A) este independentă de T_d peste 100°C; numărul de grupe hidroxil de la suprafață (N_{OH})$^-$ descrește de la 11—15, la 100°C, la 0,5 grupe. nm^{-2}, la 700°C. Rezultă că valorile lui k_i, k_p și A, în cazul catalizatorului de silice-alumină activat pe cale hidrotermică, sînt diferite funcțiuni de T_d. O analiză a curbei N_{OH} funcție de T_d arată că structura suprafeței catalizatorului se schimbă de trei ori cu creșterea lui T_d de la 25 la 700°C. Secvențele modificărilor structurale de la suprafața catalizatorului sînt folosite pentru explicarea dependențelor lui k_i, k_p și A de T_d.

FURUYAMA, S., MURASHITA, O., ICHISAKA, K. și MORIMOTO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 4, apr. 1982, p. 965—970.

E.B.

Conversia catalitică a alcoolilor, 17. Comparație între selectivitatea alfa aluminelor și tranziționale. Spre deosebire de aluminele tranziționale, alfa-alumina nu este un catalizator selectiv de deshidratare. Pentru alcoolii aciclici, raportul deshidratare/dehidrogenare variază de la circa 0,1 la 0,4; ea este un catalizator de deshidratare mai selectiv pentru alcoolii ciclici (0,4—1,3), dar nu se apropie de selectivitatea aluminelor tranziționale. Se obține o cantitate mai mare de izomer *trans*-2-alchenic din 2-oli cu α-alumină, decît cu alumina tranzițională. Izomerizarea *cis-trans* a *trans*-2-metilciclohexanolului pur este aproximativ la fel de rapidă ca și reacțiile combinate de deshidratare și dehidrogenare; izomerizarea *cis-trans* nu are loc cu alumină tranzițională.

DAVIS, D. H., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 109, nr. 4, 1982, p. 379—388.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Izotermele de adsorbție ale reactivilor care formează perechi de ioni cel mai frecvent utilizați în cromatografia cu fază inversă. În cromatografia cu perechi de ioni, cu fază inversă, mărimea retenției compușilor ionici depinde de cantitatea reactivului, care formează perechi de ioni, fixată pe faza staționară. Autorii au adunat datele de adsorbție determinate pe umpluturi de cromatografie lichidă cu fază inversă ale reactivilor, care formează perechi de ioni anionici și cationici și sînt cel mai frecvent utilizați. Ei au evaluat principalii parametri cromatografici, care influențează forma și poziția izotermelor de adsorbție, cît și efectele lungimii catenei reactivilor care formează perechi de ioni, ale concentrației contraionului, ale *p*H-lui și temperaturii eluantului, ale cîtorva caracteristici ale umpluturilor cu fază inversă. Izotermele de adsorbție ale generatorilor de perechi de ioni pot fi de folos la alegerea rațională a lungimii catenei și concentrației în faza mobilă a generatorilor de perechi de ioni.

BARTHA, Á. și VIGH, GY., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 5, mai 1982, p. 216—219.

A.W.

Determinarea simultană a sulfurii, sulfitului şi tiosulfatului prin metoda coulometrică. Pentru determinarea simultană a ionilor sulfură, sulfit şi tiosulfat, autorii au elaborat o metodă coulometrică bazată pe aceea că oxidarea ionilor sulfură şi tiosulfat cu iod, respectiv cu brom are loc după ecuaţii stoichiometrice diferite. Concentraţia a doi dintre cei trei anioni de mai sus se poate calcula din rezultatele a două titrări coulometrice efectuate cu iod, respectiv brom generat electrolitic şi în felul acesta se poate renunţa la operaţiile de separare folosite la metodele analitice tradiţionale. În cazul prezenţei simultane a tuturor celor trei anioni, se repetă titrarea cu iod sau cu brom, mascînd ionii sulfit cu formaldehidă. Concentraţia ionilor sulfit se poate calcula din diferenţa a două rezultate de titrare. Pe baza unor experienţe efectuate pe amestecuri model, autorii au stabilit că oricare din anionii de mai sus se poate determina cu o precizie încă satisfăcătoare, dacă este prezent într-o cantitate de aproximativ 10 ug, chiar în prezenţa unui exces de zece ori a celorlalţi doi anioni. Metoda a fost utilizată pentru analiza leşiilor din industria hîrtiei.

GARAI, T., BITAY, K. şi MOLNÁR, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 5 mai 1982, p. 217—222.

A.W.

Mecanismul influenţei reciproce a niobiului, tantalului, zirconiului şi hafniului în timpul determinării spectrale. În timpul volatilizării Nb, Ta, Zr şi Hf din craterul electrodului, niobiul şi zirconiului se influenţează reciproc şi scad intensitatea liniilor tantalului şi hafniului. A fost elucidat mecanismul de influenţare reciprocă a elementelor arătate, legat de formarea carburilor corespunzătoare. În determinările analitice, trebuie luate în consideraţie influenţele reciproce arătate.

SMIRNOVA, E. V., CIKALINA, V. K. şi AFONINA, G. G., J. Analit, Him., 37, nr. 7, iul. 1982, p. 1164—1169.

G.G.

Titrarea spectrofotometrică a paladiului şi a platinei în soluţii apoase şi organice de cloruri. S-a cercetat interacţiunea dintre complecşii cloruraţi ai paladiului şi platinei cu ionii de potasiu în soluţii apoase de dimetilsulfoxid. A fost pusă la punct o nouă metodă de titrare spectrofotometrică cu indicator a ionilor de Pd(II) şi Pt(IV), bazată pe reacţia de complexare a anionilor acestor elemente cu ionii de potasiu în soluţie 90% dimetilsulfoxid. Rezultatele obţinute se caracterizează prin absenţa erorii sistematice. Metoda permite determinarea cantitativă a Pd(II) şi Pt(IV) în prezenţa ionilor de Ni, Cu, Fe(II), Ag, Co, Pb.

KUZNEŢOV, V. V. şi SAMORUKOVA, O. L., J. Analit. Him., 37, nr. 7, iul. 1982, p. 1225—1231.

G.G.

Metodă densitometrică pentru determinarea nitroglicerinei într-un unguent. Se descrie o metodă densitometrică pentru determinarea nitroglicerinei în unguentul Nitrocor(R) Recordati). După o separare prin cromatografie în strat subţire, s-a măsurat absorbanţa în reflexie difuză la 209 nm. S-au studiat variabilităţile dintre plăci şi interiorul fiecărei plăci şi se sugerează criterii utile pentru ordinea de aplicare a probelor şi a spoturilor pe placă, în vederea obţinerii unei eficienţe ridicate a metodei. Metoda a fost aplicată cu rezultate bune la analiza şarjelor industriale şi pentru controlul evaluării stabilităţii unguentului.

TARGA, G., FONTANI, F. şi BESANA, G. P., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 3, mart. 1982, p. 117—123.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Particularităţile structurale ale fosforului roşu, amorf şi cristalin. Folosind metodele microscopiei electronice, ale măsurătorilor de porozitate cu mercur şi ale absorbţiei de gaze, s-au studiat particularităţile structurale ale fosforului roşu, amorf şi cristalin. Au fost determinate suprafeţele specifice şi volumul porilor. S-a constatat existenţa în fosforul roşu a porilor închişi. Fenomenele fizice constatate sînt cele care duc la stabilitatea ridicată a fosforului roşu amorf faţă de oxidarea cu oxigenul din aer, comparativ cu stabilitatea mai scăzută a fosforului cristalin.

MAKARENKO, V. V., TALANOV, N. D., KAPILEVICI, S. B., şi MELIKIANŢ, L. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 7, 1982, p. 1083—1086.

G.G.

Reacţia dintre bioxidul de sulf şi hidroxidul de calciu la temperaturi ridicate. Problema găsirii unor procedee cît mai eficiente pentru absorbţia bioxidului de sulf continuă să fie deosebit de actuală, cu toate că există un mare număr de procedee de absorbţie. Autorii au cercetat efectul duratei, o temperaturii şi a granulaţiei hidroxidului de calciu, folosit drept agent de absorbţie a SO_2, asupra vitezei de formare a sulfatului de calciu. S-a stabilit că la temperaturi ridicate, reacţia dintre SO_2 şi $Ca(OH)_2$ este cu mult mai rapidă decît cea cu $CaCO_3$. Au fost trasate curbele absorbţiei SO_2 la temperaturi de 750, 800 şi 850°C.

HARTMAN, M. şi SVOBODA, K., Chem. Prům., 32(57), nr. 5, mai 1982, p. 229—232.

G.G.

Polimerizarea acidului silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu. Deşi caracteristicile de adsorbţie a acidului monosilicic pe hidroxid de aluminiu au fost studiate de diverşi cercetători, numai puţine raporturi au fost publicate cu privire la polimerizarea acidului silicic adsorbit pe sau coprecipitat cu hidroxid de aluminiu. În lucrarea de faţă au fost studiaţi factorii care controlează cantitatea de acid silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu şi polimerizarea acidului silicic adsorbit. În acest scop au fost efectuate măsurători cu privire la cantitatea de acid silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu, cantitatea şi distribuţia după mărime a acidului polisilicic format şi curba de analiza termodiferenţială a hidroxidului de aluminiu care a adsorbit acidul silicic. S-a constatat că o soluţie de acid monosilicic 300 p.p.m. (SiO_2) nu polimerizează în decurs de cinci ore, în timp ce acidul monosilicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu polimerizează. Cantitatea de acid silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu, viteza de polimerizare a acidului silicic adsorbit şi formarea de silice sînt afectate de diverşi factori, ca: valoarea *p*H-ului (valorile optime fiind 9,0—9,5), concentraţia iniţială de acid monosilicic, raportul Si/Al şi timpul de şedere. Din reacţia dintre acid monosilicic adsorbit şi hidroxidul de aluminiu se formează un aluminosilicat amorf. Se discută procesul de polimerizare a acidului silicic adsorbit, pe baza datelor obţinute la $pH = 9{,}3$. Reacţia de polimerizare a acidului silicic în soluţie apoasă se împarte în trei etape: reacţia între acizii monosilicici (reacţia M—M); reacţia dintre acidul monosilicic şi acizii polisilicici (reacţia M—P); reacţia dintre acizii polisilicici (reacţia P—P). Acidul silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu poate de asemenea polimeriza prin reacţii similare. Procesul de polimerizare a acidului silicic adsorbit pe hidroxid de aluminiu poate fi explicat în modul următor: Acidul monosilicic este mai întîi adsorbit pe hidroxidul de aluminiu şi o parte din acidul adsorbit formează un aluminosilicat. Într-o etapă următoare de polimerizare a acidului silicic adsorbit, polimerizarea se face prin reacţii M—M şi M—P şi mărimile particulelor de polimeri cresc gradual în timp. Cînd particulele de polimeri cresc destul de mult ca să atingă polimerii vecini, viteza de creştere a polimerilor devine mai mică datorită reacţiei P—P.

YOKOYAMA, T., NAKAMURA, O. şi TARUTANI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 4, apr. 1982, p. 975—978.

E.B.

Degradarea termică a chelaţilor de EDTA în soluţii apoase. Studiul stabilităţii termice a chelaţilor de EDTA a fost determinat de utilizarea acesteia la solubilizarea oxizilor metalici şi menţinerea ionilor metalici în soluţie, în sisteme apoase la temperaturi înalte (de exemplu în cazul generatoarelor de abur din centrale electrice). Descompunerea termică a chelaţilor EDTA cu ionii Ca(II), Mg (II), Zn(II), Fe(II) şi Ni(II) s-a studiat în soluţii alcaline apoase, la temperaturi ridicate (230—310°C). S-a urmărit cinetica

descompunerii acestora prin RMN, titrimetrie, spectrofotometrie. Produsele de reacţie au fost investigate prin RMN şi prin cromatografie de gaze. Viteza de degradare, măsurată prin scăderea în EDTA, descreşte în ordinea următoare: Mg(II) > Ca(II) > Zn(II) > Fe(II) > Ni(II). Principalele produse de degradare formate la temperaturi în jur de 250°C sînt acidul iminodiacetic, acidul hidroxietiliminodiacetic şi etilenglicolul. Produsele formate la o temperatură mai ridicată sînt în principal dimetilamina şi bioxidul de carbon. Prezenţa fosfatului sau utilizarea unei autoclave căptuşite cu sticlă determină creşterea considerabilă a vitezelor de degradare a chelaţilor de EDTA cu ionii Ca(II), Mg(II) şi Zn(II).

MOTEKAITIS, R. J. şi COX, X. B., Can. J. Chem. **60**, nr. 10, mai 1982, p. 1207—1213.

T.S.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Studiul neomogenităţilor structurale în peliculele epitaxiale de arseniură de galiu. În urma studierii complexe a defectelor structurale care apar frecvent în peliculele epitaxiale de arseniură de galiu s-a stabilit că o serie de defecte, a căror natură nu este legată de dislocaţii, pot constitui cauza determinantă a modificărilor locale ale proprietăţilor electronice şi fizice ale materialului, precum şi a structurilor semiconductoare. Astfel, unele defecte de creştere („adîncituri") constituie centri de înmulţire locală a purtătorilor de sarcini în cîmpul electric, densitatea lor putînd atinge $5 \cdot 10^6$. cm^{-2}. De asemenea, incluziunile de impurităţi pot provoca creşterea recombinărilor purtătorilor de sarcini, densitatea acestora variind între 10^3 şi $5 \cdot 10^6$ cm^{-2}.

KOLEBANOVA, N. A., MELAMED, M. M. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 7, iul. 1982, p. 1093—1095.

G.G.

Creşterea cristalelor de $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$ şi studiul proprietăţilor acestora. Compuşii ternari $CuAlSe_2$ şi $CuGaSe_2$ constituie materiale semiconductoare de perspectivă pentru optica electronică neliniară. Ambii compuşi cristalizează în structura calcopiritei şi sînt analogi izoelectronici ai compuşilor de tipul $A^{II}B^{IV}$. Monocristalele de $CuAlSe_2$ şi $CuGaSe_2$ s-au sintetizat prin reacţii de transport chimic, în varianta închisă, în interiorul unor fiole din cuarţ. Sinteza s-a realizat din elemente, cu caracteristici de înaltă puritate, iar drept transportor a servit iodul. Sinteza s-a realizat în decurs de cîteva zile, la temperaturi de volatilizare de 1020—1070 K şi de condensare — de circa 100 K. S-au obţinut monocristale aciculare de $CuGaSe_2$ şi lamelare de $CuAlSe_2$ şi s-au determinat parametrii de reţea şi electronici ai acestora.

BODNAR, I. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 7, iul 1982, 1104—1107.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Configuraţie şi conformaţia *cis*- şi *trans*-N-metil- şi N-benzil-2-*p*-nitrofenil-4, 5-(-5, 6-) tetrametilentetrahidro-1,3-oxazinelor. S-au determinat configuraţia şi conformaţia *cis*- şi *trans*-N-metil- şi -N-benzil-2-*p*-nitrofenil-4,5- şi -5,6-tetrametilen-tetrahidroxazinelor, respectiv, prin spectroscopie ^1H— şi ^{13}C—RMN. S-a dovedit că izomerii *cis* sînt omogeni din punct de vedere conformaţional, avînd heteroatomul în poziţie axială şi ecuatorială, în cazul compuşilor 5,6- şi 4,5-tetrametilenici, respectiv conformaţia fiind scaun-scaun, în ambele cazuri. În consecinţă, grupa *p*-nitrofenilică şi inelul ciclohexilic anelat sînt dispuşi în poziţia „toate *cis*" în compuşii *cis*-5,6-tetrametilenici, în timp ce la izomerul *cis*-4,5-tetrametilenici, grupa *p*-nitrofenilică este dispusă în poziţia *trans* faţă de inelul ciclohexilic.

SOHAR, P., GERA, L. şi BERNÁTH, G., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 5, mai 1982, p. 229—235.

A.W.

Alterarea reversibilă a spectrelor de absorbţie în ultraviolet ale legăturilor olefinice din membranele lipide. Ciclul îngheţare-dezgheţare, care permite hidratarea legăturilor olefinice din membrane, determină alterarea puternică a spectrelor de absorbţie în ultraviolet. Anterior, acelaşi efect a fost constatat la asocierea celulelor lipidice cu polipeptide bazice, fenomenul fiind explicat prin capacitatea polipeptidelor de a mări polaritatea cromoforilor învecinaţi prin reacţia directă cu lanţurile acilate sau de a induce hidratarea lor. Dacă celulele hidratate prin ciclul îngheţare-dezgheţare sînt plasate în condiţii care să favorizeze eliminarea apei reţinută (de exemplu în vid sau prin adăugarea de zaharoză, care creează un gradient osmotic mare la exteriorul celulelor) în spectrul de absorbţie reapar rapid benzile caracteristice legăturilor olefinice în mediu nepolar.

CAMPBELL, I. şi PAWAGI, A., Can. J. Biochem., **60**, nr. 6, iunie 1982, p. 593—598.

T.S.

O metodă convenabilă pentru prepararea de acizi 2-(metiltio)alcanoici şi compuşi înrudiţi lor folosind carbanioni ai unor esteri malonici substituiţi. Acidul 2-(metiltio)alcanoic (1) şi esterii săi (2) sînt cunoscuţi a fi intermediari folositori pentru sintezele unei varietăţi de compuşi organici. Pentru prepararea acestor compuşi se cunosc diferite metode de sinteză. Autorii descriu o cale convenabilă care conduce la *1* pornind de la esteri malonici alchil — sau aril-substituiţi. Sinteza constă din reacţia dintre S-metilmetantiosulfonat (5) cu carbanionul (*4*) al unui ester malonic alchil- sau aril-substituit (*3*), urmată de hidroliză simultană cu decarboxilare. Metoda se caracterizează prin diverse aspecte: posibilitatea de folosire drept bază pentru tratarea esterilor malonici a etoxidului de sodiu, un produs uzual; obţinerea în mod selectiv a acidului 1, fără formarea acidului 2,2-bis(metiltio)alcanoic; toate reacţiile au loc net în etanol, la temperatura camerei sau în etanol refluxat; pentru obţinerea produselor *3* şi *4* se cunosc diverse metode, astfel încît prepararea acizilor 2-(metiltio)alcanoici nu prezintă probleme. În mod similar se pot prepara şi acizii 2-(feniltio)alcanoici.

OGURA, K., ITON, H., MORITA, T., SANADA, K. şi IIDA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 4, apr. 1982, p. 1216—1220.

E.B.

Copolimerizarea acrilonitrilului cu [(2-metacriloiloxi) alcoxi] trimetilsilan. Acrilonitrilul (AN) a fost copolimerizat cu [(2-metacriloxi)etoxi] trimetilsilan (2-MAETMS) şi [(2-metacriloiloxi) propoxi] trimetilsilan (2-MAPTMS), în dimetilformamidă şi dimetilsulfoxid, la temperaturi între 50 şi 70°C utilizînd azobisizobutironitril (AIBN) ca iniţiator. S-a determinat compoziţia copolimerului şi s-au calculat raporturile reactivităţii prin metoda Kelen-Tudos. În ambele sisteme, valorile pentru r_1(AN) şi r_2(2-MAETMS/2-MAPTMS) sînt mai mari în DMF decît în DMSO. S-au calculat parametrii Arrhenius din sistemul AN-2-MAETMS. Diferenţa între energiile de activare (E_{11}—E_{12}) favorizează autopropagarea pentru radicalul acrilonitril, în timp ce A_{11}/A_{12} favorizează propagarea ramificată. În cazul radicalului 2-MAETMS, E_{22}—E_{21} favorizează propagarea ramificată, iar A_{22}/A_{21} autopropagarea. S-a studiat influenţa comonomerilor asupra unora dintre proprietăţile de bază ale copolimerilor, cum sînt solubilitatea, vîscozitatea intrinsecă, T_g.

BAJAJ, P., şi GUPTA, D. C., J. Indian Chem. Soc., 59, nr. 2, febr. 1982, p. 228—234.

T.S.

Coeficienţii de repartiţie a 5-2,4-diaminopirimidine substituite la nucleul benzenic. Au fost determinate experimental valorile *p*K la 19 5-benzil-2,4-diaminopirimidine substituite la nucleul benzenic, precum şi coeficienţii de repartiţie la 79 de compuşi. Valoarea medie pentru *p*K la cei 19 compuşi a fost 7,14, devierea standard în serie fiind 0,08, deci nu mai mare decît devierea standard datorită erorilor experimentale. Valorile egale pentru *p*K implică presupunerea unor raporturi egale de forme protonate conjugate acide şi neutru bazice pentru cei 79 de compuşi

studiaţi. Analiza multiplă de regresie arată că coeficienţii de repartiţie nu pot fi calculaţi exact din constante fragmentale ale substituenţilor datorită interacţiunilor dintre aceşti substituenţi care reduc valorile *p*K cu un ordin de mărime sub acela obţinut din modelele lui Hansch şi Rekker. Au fost calculate interacţiunile între diferiţi substituenţi în nucleul aromatic.

SEILER, P., BISCHOFF, O. şi WAGNER, R., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 32(11), nr. 7, iul. 1982, p. 711—714.

E.B.

Studii de structură—activitate asupra unor fenilalchilamine cu acţiune halucinogene, folosind modelul Fijita-Ban. Studiindu-se acţiunea halucinogenă a unor metoxiderivaţi ai fenilalchilaminelor s-a constatat că fiecare grupă metoxi contribuie la activitate, dar în mod diferit după poziţia ei în nucleul benzenic. Contribuţiile grupei metoxi ca şi a altor grupe, în diferite poziţii, pot fi studiate cu ajutorul modelului Free-Wilson sau modelului Fujita-Ban, care sînt modele aditive întrucît consideră activitatea compuşilor ca suma activităţilor structurilor înrudite şi a contribuţiilor substituenţilor. Datorită diferenţelor între ele, modelul Fujita-Ban este mai puţin empiric decît modelul Free-Wilson, din care cauză a fost ales de autori pentru studiul relaţiei structură—activitate. S-a constatat că grupa metoxi contribuie cel mai mult cînd se găseşte în poziţia 6 sau 2, producînd un efect negativ cînd se găseşte în poziţia 4: contribuţia ei minimă este cînd se găseşte în poziţia 4. Dintre alchili, în poziţia 4, cea mai bună contribuţie o are grupa etil, iar dintre halogeni, bromul. Compusul care posedă cea mai bună activitate s-a dovedit a fi 2,6-dimetoxi-4-bromfenilizopropilamina.

BINDAL, M.C., SINGH, P. şi GUPTA, S. P., Arzneim.-Forsch/Drug Res., 32(11), nr. 7, iul. 1982, p. 719—721.

E.B.

Sinteza totală a antibioticului fortimicina B. Fortimicina A (1a), B (1*b*) şi C, SF-1854, SF-2052, sporaricina A, B, KA-6606 III şi KA-6606 IV sînt membrii ai unei familii de antibiotice aminociclitoliie, similare structural, care se găsesc în lichidele de fermentaţie de la diferite specii de *Actinomycetes*. În general, structurile antibioticelor constă dintr-o pseudozaharidă formată din 6-*epi*-purpurosamina B şi nu nou aminociclitol numit fortamina. Diversitatea structurală a antibioticelor este datorită diferenţei configuraţionale în grupa amino la poziţia 1, existenţei sau absenţei grupei hidroxil în poziţia 2 şi varietăţii grupelor aminoacil legate de grupa metilamino în poziţia 4. Autorii au efectuat o sinteză totală a fortimicinei B,1b, condensînd o halogenură de glicozil cu un derivat al foraminei B parţial protejat. În acest scop, componenta zaharică a lui 1b, adică 6-*epi*-purpurosamina B, a fost trecută într-o clorură de zaharidă, anume clorura de 2,6-bis(2,4-dinitrofenilamino)-2, 3,4,6,7-pentadeoxi-ß-*lyxo*-heptopiranosil, iar componenta agliconică a lui 1b, anume fortamina B, a fost trecută într-o aglicoană parţial protejată. Urmează condensarea agliconei cu clorura de zaharidă şi rezultă un produs de condensare, cu un randament de 37%. Cînd condensarea se face între forma DL a agliconei cu clorura de zaharidă se obţin trei componente care se pot separa prin cromatografie pe coloană. Unul din componente este identic cu produsul de condensare obţinut aşa cum a fost descris mai sus, dar randamentul este numai de 19%. Îndepărtarea grupei protectoare din această componentă cu ajutorul schimbătorului de ioni Amberlite IR A-400 (OH^-), urmată de hidroliză într-o soluţie de hidroxid de bariu, conduce la *lb*, cu un randament de 98%. Compusul a fost apoi convertit în tetra-N-acetilfortimicină B care s-a dovedit a fi identică cu o probă autentică preparată din fortimicina B naturală, prin N-acetilare.

HONDA, Y. şi SUAMI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 4, apr. 1982, p. 1156—1162.

E.B.

Sinteza acidului 3-aminonocardicinic, nucleul de bază a nocardicinei. Este descrisă o sinteză a acidului 3-aminonocardicinic optic activ (3-ANA), care este intermediarul-cheie pentru sinteza nocardicinei, un antibiotic monociclic β-lactamic ce a fost izolat din specii de Nocardia. Sinteza este scurtă şi conduce la randamente ridicate în acid. Ea constă din reacţia de condensare între acizii L-2,3-diaminopropanoici N^2-protejaţi şi *p*-benziloxibenzaldehidă şi izocianură de butil în metanol, la temperatura camere. Produsul de reacţie este un amestec de diastereoizomeri de derivaţi amidici ai 3-ANA, în raport de aproximativ 1 : 1. După conversia grupei amido în ester benzhidrilic, amestecul de diastereoizomeri este transformat cantitativ, prin epimerizare, într-un singur diastereoizomer cu chiralitate naturală. Prin deprotejarea catalitică a derivatului de 3-ANA rezultă 3-ANA.

HATANAKA, M., NOGUCHI, N. şi ISHIMARU, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 4. apr. 1982, p. 1234—1237.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Program de calcul pentru transferul de masă şi de căldură în coloane cu umplutură. Prin inversarea procesului de răcire prin vaporizare, respectiv încălzire şi răcirea cu aer, adică prin procesul de răcire a aerului şi de umezire a aerului, s-a realizat posibilitatea determinării influenţelor interfeţei şi a valorilor materialelor în cazul transferului de masă şi de căldură în umpluturi de coloane, în condiţii comparabile cu cele ale unor procese de încălzire şi răcire. Pe baza procesului de răcire prin vaporizare a apei cu ajutorul aerului a fost elaborat un program de calcul care indică transferul de masă şi de căldură atît total, cît şi parţial, la o desfăşurare indicată a temperaturii apei, în dependenţă de înălţimea, respectiv de diametrul coloanei. Algoritmul principal de calcul pentru procese de separare pe cale termică a unor substanţe, la modificarea continuă a concentraţiilor, constă în cazul cel mai simplu, în determinarea numărului de unităţi de transfer, respectiv a înălţimii unei unităţi de transfer. Programul de calcul poate fi, aplicat, pe lîngă procesul de răcire prin vaporizare, atît pentru procesul de răcire cu aer, cît şi la alte sisteme de substanţe, în anumite condiţii, şi permite deci calcularea unui număr mare de probleme practice pentru conceperea instalaţiilor respective. Sînt prezentate şi discutate rezultatele obţinute la testarea cu sistemul aer—apă. Valorile obţinute arată deosebita însemnătate care revine secţiunii de intrare a lichidelui, respectiv a aerului în coloane cu umplutură.

GAMBERT, R., HOPPE, K. şi KELLER, J., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 7, iul. 1982, p. 350—354.

E.B

Un cristalizor de laborator cu funcţionare continuă pentru determinări cinetice. Pentru studiul cineticii de cristalizare, s-a proiectat un model de cristalizor, cu funcţionare continuă, care permite prelevarea periodică a probelor de suspensie. Se dau schemele constructive ale aparatului, schema de automatizare a sistemului de luare a probelor şi modul de calcul pentru determinarea parametrilor cinetici ai procesului de cristalizare, exemplificat pentru cazul cristalizării alaunului de potasiu.

ZAČEKk, S., HYVLT, J., KAREL, M. şi PISAŘIK, S., Chem. Prům., 32(57), nr. 5, mai 1982, p. 233—236.

G.G.

Conducerea nestaţionară a unui proces în reactoare continue. Instalaţiile mari din industria chimică lucrează de regulă continuu staţionar, parametrii de reacţii fiind astfel stabiliţi ca să se realizeze o funcţionare optimă. În căutarea unor posibilităţi de îmbunătăţire a unui proces continuu optimizat au fost efectuate o serie de studii teoretice cu privire la atragerea unui parametru suplimentar pentru optimizarea procesului. În acest caz s-a ţinut seamă de perturbări provenite din exterior sub formă de variaţii de presiune, concentraţii şi/sau temperatură. Ca variabile suplimentare de funcţionare pentru influenţarea conversiei, selectivităţii şi randamentului au fost obţinute frecvenţa, amplitudinea şi forma perturbărilor regulate. În articol sînt discutate lucrările care folosesc comportarea dinamică a

unui reactor sau catalizator în vederea modificării puterii unui reactor şi repartizării produselor, în comparaţie cu procesele care se desfăşoară staţionar. Deosebită importanţă este acordată stabilirii condiţiilor în lumina cărora sînt comparate cele două moduri de conducere a unui proces. Este discutată pe larg conducerea nestaţionară a reacţiilor atît omogene (reacţii simple şi complexe), cît şi a celor eterogene (reacţii izoterme şi neizoterme). S-a stabilit că posibilităţile pentru descrierea cantitativă a proceselor nestaţionare, mai ales la reacţiile eterogene, sînt încă foarte limitate. De aceea, problema principală la prelucrarea tehnico-ştiinţifică a prelucrării unor procese nestaţionare constă în stabilirea şi analiza unor modele fizico-chimice care pot descrie şi lămuri procesele dinamice din reactoare. Aplicarea unor modele stabilite în condiţii staţionare este complet neadecvată pentru evaluarea comportării în condiţii nestaţionare sau pentru optimizarea unui procedeu. În articol, pe lîngă rezultatele experimentale, sînt subliniate procesele fizico-chimice care fac favorabilă introducerea unei conduceri nestaţionare a unui proces respectiv, care permit explicarea fenomenelor măsurate.

RENKEN, A., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 6, iun. 1982, p. 571—580.

E.B.

O nouă teorie cu privire la spălarea turtelor de la filtrare. Într-o lucrare anterioară, autorul a arătat că îndepărtarea umidităţii, pe cale centrifugală, din turte de filtrare poate fi descrisă printr-un model nou de turte caracterizat prin pori cilindrici dispuşi paralel cu acţiune forţei, cu „o repartiţie Bolzmann a diametrelor porilor. Spectrul porilor poate fi descris prin două mărimi integrale, măsurabile, anume permeabilitatea şi porizitatea. Acelaşi model a fost aplicat şi la procesul de spălare a turtelor de filtrare. Formularea explicită a efectului de filtrare a fost stabilit ca o funcţie de timp, de diferenţa eficientă de presiune, de vîscozitatea lichidului, precum şi de permeabilitate, de porozitate şi de înălţimea turtei de la filtrare. În timp ce durata de spălare depinde foarte mult de permeabilitatea turtei, adică de mărimea particulelor ei, volumul de lichid necesar realizării unui anumit efect de spălare este independent de permeabilitate. Acest lucru este de mult cunoscut în practică sub formă de regulă empirică.

ZEITSCH, K., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 7, iul. 1982, p. 357—360.

E.B.

Caracteristici de curgere la interfeţe, ca element al tehnologiei chimice. Se prezintă o privire de ansamblu asupra bazelor reologiei interfeţelor şi se definesc parametrii cei mai importanţi pentru caracterizarea comportării curgerii la interfeţe. Se discută posibilităţile de utilizare şi limitele de utilizare a diferitelor metode de măsurare pentru determinarea mărimilor reologice de interfeţe la compresiune/dilataţie, respectiv forfecare.

WÜSTNECK, R. şi KRETZSCHMAR, G., Z. Chem. **22**, nr. 6. iun, 1982, p. 202—210.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obţinerea unui liant pe bază de alumină şi cercetarea proprietăţilor acestuia. O tendinţă modernă în producţia ceramicei speciale monominerale constă în înlocuirea plastifianţilor şi a lianţilor organici prin diferite tipuri de soluţii pe bază de săruri anorganice, care formează, după calcinare, oxizi refractari, ceea ce îmbunătăţeşte caracteristicile produselor refractare. Autorii au folosit ca liant anorganic triclorura de aluminiu, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ şi au studiat cinetica procesului de descompunere a $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ în condiţiile tratamentelor termice izoterme şi neizoterme. Produsele ceramice de tip corindon cu liant de $AlCl_3.6H_2O$ s-au dovedit superioare faţă de cele fabricate prin tehnologiile uzuale.

BEZLEPKIN, V. A., GORDEEV, S. I. şi DEGTEAREVA, E. V., Izv. Vissih. Ucebn Zavadene, i Himi. Him. Tehnal., **25**, nr. 6, iun. 1982, p. 740—743.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Tehnologia de obţinere a fosfatului de uree furajer din acidul fosforic de extracţie. Se prezintă tehnologia de producere concomitentă a îngrăşămintelor de tip NPK şi a fosfatului de uree de puritate ridicată, utilizabil pentru furaje. Tehnologia se bazează pe reacţia:

$$H_3PO_4 + CO(NH_2)_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2.H_3PO_4 - 30kJ$$

Într-o cantitate de 15—25% H_3PO_4 de extracţie (faţă de totalitatea acidului fosforic folosit pentru producerea de îngrăşăminte) se introduce ureea, la temperatura de 35—40°C. Fosfatul de uree se separă prin cristalizare din soluţie, cu un randament de peste 90%. Se dă schema procesului.

GÓRECKI, H., HOFFMAN, J. şi SCHROEDER, J., Przem. Chem., **61**, nr. 1—4, ian-apr. 1982, p. 48—51.

G.G.

Producerea îngrăşămintelor magneziene prin procedeul uscat. Se descrie un nou procedeu de obţinere a îngrăşămintelor magneziene din minereuri de magneziu, ca serpentinite, magnezite, precum şi amestecurile acestora. Procedeul se bazează pe atacul materiilor prime măcinate cu SO_3 gazos. Reacţia este puternic exotermă, iar produsul finit se obţine sub formă de pulbere. Randamentul de obţinere a $MgSO_4$ este de 85—95%, în cazul magnezitului, şi de 65—85%, în cazul serpentinului. Se prezintă schema tehnologică a procesului.

URBANEK, A., KUMANOWSKI, K. şi MARCINIAK, I., Przem. Chem., **61**, nr. 1—4, ian.-apr. 1982, p. 10—13.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cu privire la transformarea pe cale catalitică a izobutenei în *p*-xilen. În lucrări anterioare, autorii au arătat că oligomeri de izobutenă, rezultaţi din amestecuri industriale de olefine C_4, la tratare cu acid sulfuric, pot fi transformaţi cu catalizatori alcalini de oxid de crom—oxid de aluminiu, în produse lichide bogate în *p*-xilen. Ei au arătat că există şi o legătură între 2, 4, 4-trimetilpentene din fracţiunea de dimeri şi formarea de *p*-xilen. Inconvenientul metodei constă, însă, în ivirea de probleme de coroziune legate de folosirea acidului sulfuric, cît şi în modul discontinuu de lucru. Aceste greutăţi au fost înlăturate prin folosirea unor sisteme catalitice eterogene formate din oxizi ai metalelor din grupa a VI-a secundară pe suport de oxid de aluminiu. Transformarea izobutenei în *p*-xilen este un proces în două etape. Pentru formarea în etapa de dimerizare a 2, 4, 4-trimetilpentenelor s-a dovedit eficace catalizatori de tipul $WO_3 - Al_2O_3$ şi $MoO_3 - Al_2O_3$, iar pentru aromatizarea dimerilor de izobutenă, catalizatorul de tipul $K_2O - Cr_2O_3 - Al_2O_3$ s-a dovedit cel mai adecvat. După stabilirea celor mai favorabili parametri pentru cele două etape de reacţie, au fost efectuate cercetări cu privire la combinarea lor, anume dimerizare/aromatizare, în vederea reducerii operaţiilor de separare şi pregătire dintre cele două etape, cît şi a micşorării depunerilor pe suprafaţa catalizatorilor. În modul acesta a putut fi realizat şi un mod de lucru continuu.

ANDERS, K., CHADAKOV, J. ST., NOWAK, S., MINACHEV, CH. M, FELDHAUS, R. şi MAKAROV, P. A., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 7. iul. 1982 p. 367—370.

E.B.

Sinteza clorurilor coloranţilor monoazoici cationici cu grupe sulfonilvinil-β-trietilamoniu. Se descrie o nouă metodă de sinteză a clorurilor coloranţiior monoazoici cationici cu grupe sulfovinil-β-trietilamonu, bazată pe diazotarea clorurilor de aminoarilsulfovinil-β-trietilamoniu şi cuplarea clorurilor de diazoniu obţinute cu compuşi aromatici sau heterociclici, care nu conţin grupe hidrofile de tip anionic. Pe baza sintezei elaborate, au fost obţinuţi 60 noi coloranţi cationici, care au fost testaţi în vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice. Unii dintre seria noilor

coloranţi s-au dovedit indicaţi şi pentru vopsirea fibrelor celulozice, de lînă şi de bumbac.

STEFANIAK, S., Przem. Chem., **61**, nr. 1—4, ian.-apr. 1982, p. 34- şi 43—44.

G.G.

MEDICAMENTE

Principii tribologice şi rezultate experimentale în tehnologia tabletării. 5. Cu privire la metoda determinării proporietăţilor tribologice a unor lubrifianţi solizi la tabletare. În cadrul studiilor lor cu privire la obţinerea unor cunoştinţe asupra proprietăţilor unor lubrifianţi solizi, în special ale stearatului de magneziu, în lucrarea de faţă, autorii se ocupă cu stabilirea metodicii de determinare a proprietăţilor de lubrifiant ale acestui compus. Lubrifiantul a fost testat în cazul a două mase de presare: Granulatul simplex, considerat a avea bune calităţi de presare, şi lactoza D 30 „Meggle" (monohidrat de α-lactoză), care nu manifestă proprietăţi de tabletare. S-a urmărit influenţa duratei de amestecare şi s-a stabilit rezistenţa tabletelor în cazul celor două tipuri de mase de presare. De asemenea, s-a urmărit transferul de energie în funcţie de viteza de tabletare. O discuţie mai amplă se referă la parametrii maşinei de tabletare, din care rezultă că greutatea tabletelor şi forţa de comprimare trebuie să fie menţinute constante şi că anumite date ale maşinii, ca, de exemplu, adîncimea de umplere, pot fi variate numai în limite restrînse. În final se arată că valoarea r este neadecvată pentru diferenţierea exactă a proprietăţilor de lubrifiant.

MÜLLER, B. W., STEFFENS, K.-J. şi LIST, P. H., Pharm. Ind., **43**, nr. 6, iun. 1982, p. 636—640.

E.B.

Construcţia şi folosirea proiectării factoriale a microcapsulării în pat fluidizat. Scopul prezentului studiu a fost evaluarea calităţii unor microcapsule obţinute într-un pat fluidizat folosind clorura de sodiu drept substanţă-model şi un amestec de şelac-polivinilpirolidonă drept material de acoperire. Pentru evaluarea calităţii acoperirii folosite a fost aplicat un test de dizolvare în soluţie acidă. La proiectarea factorială descrisă, s-a urmărit găsirea, în fiecare etapă de dezvoltare a tehnicii, condiţiilor optime care au cea mai mare influenţă asupra microcapsulelor preparate. S-a ţinut seamă de aglomerarea particulelor în timpul procesului de acoperire. Factorii care influenţează cel mai mult procedura de acoperire, sînt: mărimea particulelor de material miez (medicament), viteza de adăugare a soluţiei de acoperire, raportul şelac/polivinilpirolidonă, volumul soluţiei de acoperire, presiunea aerului comprimat şi temperatura aerului de fluidizare. Au fost menţinuţi constanţi: viteza materialului-miez, viteza aerului de fluidizare şi timpul de uscare după acoperirea tabletelor şi microcapsulelor cu filmul de şelac-polivinilpirolidonă. S-a constatat că tendinţa de aglomerare descreşte la nivele ridicate de: mărimi ale particulelor de material-miez, raporturi şelac/polivinilpirolidonă, temperaturi ale aerului de fluidizare şi la nivele scăzute ale volumelor de soluţie de acoperire. Viteza de adăugare a soluţiei pentru formarea peliculelor nu influenţează sensibil calitatea acoperirilor şi procesul de aglomerare. De asemenea, modificări ale presiunii aerului de comprimare nu influenţează procesul de aglomerare.

EL-BANNA, H. M. şi EFIMOVA, L. S., Pharm. Ind., **44**, nr. 6, iun. 1982, p. 641—645.

E.B.

Acid acetilsalicilic microîncapsulat. O metodă spectrofotometrică automată pentru determinarea punerii în libertate. În articol se descrie o metodă continuă automată pentru determinarea punerii în libertate procentuale, în timp, a acidului acetilsalicilic microîncapsulat (ASA) într-o singură soluţie tampon, la *p*H-1,3. Linia automată constă dintr-un aparat cu aripioară rotativă cu şase poziţii (USP XX), o pompă peristaltică cu şase canale şi un spectrofotometru computerizat (Spectracomp 601) capabil să citească simultan şi în timp real, în şase celule cu lungimea optică de 2 mm, densitatea optică a şase soluţii, prin spectrofotometrie directă la 278 nm. Rezultatele confirmate statistic sînt într-o excelentă concordanţă cu cele obţinute prin metoda manuală (cutie rotativă) verificată. Analiza de varianţă cu doi factori arată că variabilitatea asociată cu factorul de „poziţie" nu este statistic semnificativă; de asemenea, cumulînd această variabilitate cu eroarea reziduală (variabilitate ocazională), coeficientul mediu de variaţie pentru întregul domeniu al măsurătorilor este de numai 1,34%.

BONGIOVANNI, G., GIANI, G., INNOCENTI, F., MACCARI, M. şi POGLIANO, L., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 3, mart. 1982, p. 106—116.

A.W.

Cercetarea comparativă a eliberării de acid salicilic din unguenţi cu trigliceride cu catene de lungimi medii, precum şi cu hidrocarburi parafinice — *in vitro* şi *in vivo*. S-a cercetat modul după care un gel de unguent format din trigliceride saturate cu catene de lungimi medii (Miglyol-Gel) pune în libertate acid salicilic în comparaţie cu un gel format din hidrocarburi parafinice (vaselină DAB 8), in vitro şi in vivo. Ca baze de unguent s-au folosit: vaselina albă DAB 8, alcool din ceara de lînă DAB 8, gel de trigliceridă cu catene de lungimi medii, gel de trigliceride cu catene de lungimi medii + alcool din ceara de lînă DAB 6% drept emulgator. Cercetările au arătat că in vitro are loc o mai mare eliberare de acid salicilic din unguenţi cu bază de trigliceride decît din unguenţi cu bază de hidrocarburi parafinice, pe cînd în vivo, eliberarea şi absorbţia acidului salicilic este mai redusă. Un adaos de alcooli din ceară de lînă măreşte eliberarea acidului salicilic din unguenţi cu bază formată din trigliceride in vitro, pe cînd in vivo, nu se constată o influenţă. Prin urmare, rezultatele in vitro şi in vivo nu pot fi corelate.

ADAMS, U. şi NEUWALD, F., Pharm. Ind., **44**, nr. 6, iun. 1982, p. 625—629.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Oxidarea bitumului în prezenţă de catalizatori. S-a studiat într-o instalaţie de laborator, influenţa diverşilor activatori asupra reacţiilor de oxidare şi caracteristicilor bitumului produs. Procesul de oxidare a fost urmărit pe baza fenomenelor termice care au loc, printr-o tehnică termoanalitică (Differential Scanning Calorimetry). Pe lîngă agenţii de oxidare utilizaţi curent în instalaţiile industriale ($FeCl_3$, P_2O_5, sulf), au fost testaţi noi activatori cum sînt asfaltene şi cenuşi de termocentrală, V_2O_5, compuşi de cobalt şi fier. Asfaltenele şi cenuşile au dovedit proprietăţi bune ca promotori de oxidare. A fost propus un mecanism care explică comportarea acestora. Datele de analiză termică arată că agenţii oxidanţi industriali au rolul de a accelera iniţial fixarea oxigenului de către anumiţi constituenţi ai bitumului, iar apoi reacţiile de dehidrogenare.

GIAVARINI, C., şi TOMBOLINI, A., Riv. dei Comb., **36**, nr. 3, mart. 1982, p. 81—88.

T.S.

APE REZIDUALE. POLUARE

Îndepărtarea compuşilor organici din ape reziduale cu răşini schimbătoare de ioni. Solvenţii organici folosiţi ca agenţi de extracţie sînt regăsiţi frecvent în apele reziduale de pe platformele industrici chimice. Concentraţia lor este în general de ordinul gramelor pe litru. Îndepărtarea acestora se face prin adsorbţie pe cărbune activ sau răşini schimbătoare de ioni. Pentru descrierea procesului de adsorbţie lichid—solid pe răşini sintetice, au fost folosite ecuaţiile Langmuir şi B.E.T. modificate. Se propune un model pentru izotermele de adsorbţie ale amestecurilor de benzen şi metilizobutilcetonă dizolvate în apă şi izotermele de eluţie ale aceluiaşi amestec, utilizînd ca eluent metanolul. A fost stabilită cinetica procesului de separare a benzenului şi metilizobutilcetonei.

MARTON, GY., HAVAS-DENCS, J., SZOKONYA, L. şi ILLES, ZS., Hung. J. Ind. Chem., **9**, nr. 3, 1981, p. 251—263 şi p. 263—273.

T.S.

Distrugerea şi recuperarea conţinutului de cianură al apelor reziduale. Articolul prezintă metodele cele mai importante folosite pentru distrugerea şi recuperarea conţinutului de cianură al apelor reziduale şi deşeurilor conţinînd cianură: oxidarea (chimică şi electrochimică), separarea sub formă de precipitate greu solubile, distrugere prin topire sau calcinare, separare cu răşini schimbătoare de ioni, extracţie prin osmoză inversă. Se amintesc şi cîteva rezultate ale unor cercetări de laborator, care pot deveni utilizabile pe viitor, din punct de vedere practic (oxidare cu aer sau oxigen molecular, pe cărbune activ, în prezenţă de catalizatori, descompunere biologică). În articol sînt trecute în revistă şi metodele analitice cele mai des utilizate pentru determinarea cianurilor.

PAPP, S. şi HORVÁTH, A., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 5, mai 1982, p. 220—228.

A.W.

Extragerea mercurului din ape reziduale cu polimeri organo-silicici. Pentru protecţia mediului prezintă o deosebită importanţă purificarea apelor reziduale de mercur, element deosebit de toxic. A fost elaborată o nouă metodă de purificare de mercur a apelor reziduale din industria clorului prin electroliza cu mercur. Purificarea se realizează prin tratarea apelor cu un schimbător de ioni organico-silicic, pe bază de polimer-captometilsilsesquvioxan, care s-a dovedit deosebit de activ faţă de ionii Hg^{2+}, avînd în acelaşi timp o mare stabilitate chimică şi termică. Schimbătorul de ioni arătat permite reţinerea cantitativă a mercurului din soluţii care conţin 0,005—300 mg Hg/l şi din ape reziduale cu un conţinut pînă la 30 mg Hg/l. A fost pusă la punct şi o metodă analitică de dozare a mercurului cu schimbătorul de ioni testat.

KIRILLOV, A. I., ZEMLEANUŞNOVA, O. V., VLASOV, N. N. ş.a. J. Analit. Him., 37, nr. 7, iul. 1982, p. 1201—1204.

G.G.

Studiul şi alegerea catalizatorilor pentru oxidarea catalitică avansată a cantităţilor mici de formaldehidă din aer. Formaldehida, degajată în atmosferă cu gazele reziduale în diferite intreprinderi chimice, constituie o impuritate deosebit de toxică. S-a cercetat influenţa cantităţii şi a calităţii componentelor active ale catalizatorilor asupra activităţii catalizatorilor în raport cu formaldehida. S-a stabilit că o activitate deosebit de ridicată o au catalizatorii micşti, pe bază de aluminiu, cupru şi titan, care chiar în condiţiile unor concentraţii mari de formaldehidă (5—120 mg/m^3) asigură obţinerea unor grade de conversie de 95—98%.

OVECIKINA, T. I., FEDOROVA, V. V. ş.a., Izv. Vîsşih. Ucebn. Zavadenii Him. Him. Tehnol., 25, nr. 6, iun. 1982, p. 744—750.

G.G.

DIVERSE

Calculul înălţimii coloanelor şi a repartiţiei temperaturii pe înălţimea coloanei în procesul de separare a izotopilor. În vederea perfecţionării tehnologiei de separare a izotopilor, s-a cercetat funcţionarea coloanelor de separare cu regim variabil de temperatură pe înălţimea coloanei. Pornind de la premisa valorii constante a cifrei de transport a izotopului separat şi utilizînd ecuaţiile cunoscute din teoria cascadelor, au fost deduse metodele de calcul a temperaturii pe diferite porţiuni distincte a coloanelor, luînd în consideraţie posibilitatea creşterii temperaturii pe măsură ce creşte concentraţia izotopului separat.

KATALNIKOV, S. G., SOBALEV, A. S., HACIŞVILI, G. V. şi HOROŞILOV, A. V., Izv. Vîsih Ucebn. Zavadenie, Him. i Him. Tehnol., 25, nr. 6, iun. 1982, p. 773—776.

G.G.

Despre securitatea produselor în industria substanţelor parfumate. În articol sînt expuse condiţiile fundamentale, care permit realizarea securităţii extrem de ridicate a produselor la materialele parfumate. Prima din acestea este îndeplinirea datoriei de a se acorda atenţia cuvenită şi eventual de afişa semnele distinctive de avertisment la fabricarea, manipularea, depozitarea şi transportul acestor materiale; pe de altă parte, se impune respectarea cu stricteţe a directivelor IFRA (= International Fragrance Association = Asociaţia Internaţională de Arome, cu sediul la Geneva) cu privire la utilizarea substanţelor parfumate drept produse finite pentru consumatori. Fiecare substanţă parfumată nouă trebuie să fie testată toxicologic de producător în baza celor expuse în anexa 1 a codului IFRA, înainte de a se putea autoriza utilizarea ei. Se descrie apoi colaborarea importantă pentru autoreglementare dintre IFRA, RIFM (= Research Institute for Fragance Materials = Institutul de Cercetări pentru Materiale Aromate, din New York) şi JAC (= Joint Advisory Committee = Comitetul Comun Consultativ) şi se expun avantajele pe care le au prelucrătorii uleiurilor parfumate şi, în ultimă instanţă, consumatorii produselor finite, de pe urma respectării riguroase a normelor IFRA.

PILZ, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 108(55), nr. 9, 3 iun. 1982, p. 285—288

A.W.

Difuziunea pozitronilor în kripton şi xenon. Ecuaţiile care descriu difuziune pozitronilor în kripton şi în xenon au fost rezolvate cu ajutorul celor mai recente date teoretice disponibile privind difuziunea şi anihilarea pozitronilor, în scopul obţinerii variaţiei în timp a raţiei de anihilare a pozitronilor. Rezultatele obţinute cu datele publicate de McEachran şi colaboratorii erau concordante cu valorile experimentale prezentate de grupul Universităţii College din Londra, în timp ce rezultatele obţinute pe baza datelor lui Schrader erau mult mai mari. Rezultatele prezentate au permis evaluarea preciziei valorilor existente pentru secţiunea eficace de difuziune elastică a pozitronilor e^+Kr şi e^+Xe cu energie scăzută.

CÎMPEANU, R. I., Can. J. Phys., 64, nr. 4, apr. 1982, p. 615—617.

I.B.

Date de piaţă privind tensidele. Se estimează că, în Europa de Vest, consumul de tenside depăşeşte un milion de tone, din care tensidele anionice reprezintă 63%, cationice 7%, iar cele neionice 30%; consumul de tenside în R.F.G. este estimat la 275 000 t. Volumul pieţii este subdivizat pe tipurile principale de tenside: alchilbenzensulfonaţi liniari, sulfonaţi de parafine, alchil(eter)sulfaţi, alcool-etoxilaţi, alchilfenoletoxilaţi şi cloruri de dialchil-dimetil-amoniu. Se dau capacităţile de producţie pe ţări (cu menţionarea principalelor firme) la alchilbenzensulfonaţa liniari, sulfonaţii de parafine şi etilenoxid, cît şi dinamicii preţurilor la materiile prime pentru tenside. Dintre tenside, 60%, în majoritate anionici, se utilizează în gospodării şi pentru autoturismele particulare. Utilizările industriale şi instituţionale se ridică la 40%, predominînd tensidele neionice. Pe bata datelor statistice oficiale disponibile se evaluează dinamica pieţei de detergenţi în R.F.G. în ultimele două decenii. Producţia de detergenţi pentru maşinile de spălat şi agenţi de curăţire a crescut de la 378 000 t în 1960 la peste 1,5 milioane t în 1980, cu o creştere medie anuală de 7%. Detergenţii pentru maşinile de spălat (cu o creştere medie anuală de 3%) acoperă aproape 50% din piaţa de detergenţi de uz casnic. Produsele de înmuiere a textilelor pe bază de agenţi cationici prezintă o creştere a consumului mai mare decît media (9%). În 1980 ei acopereau 25% din piaţa de detergenţi. Producţia de săpunuri, detergenţi şi agenţi de curăţire în Europa de Vest a fost de aproape 6,5 mil. t în 1979. Spre deosebire de o scădere a producţiei de săpunuri, s-a constatat o puternică creştere a celei de detergenţi pe bază de tenside sintetice în ultimele două decenii. Se face o comparaţie a consumului de detergenţi pe cap de locuitor în ţările vesteuropene, faţă de cel mondial.

GRÜN, R., VON DER şi SCHOLZ-WEIGL, S., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 108, nr. 5, 18 mart. 1982, p. 121—126.

A.W.

Indicatori tehnico-economici '80

24. *BENZONITRILUL*

Procedeul Nippon Shokubai

Acest procedeu permite obţinerea benzonitrilului din toluen, amoniac şi aer. Principalele utilizări ale benzonitrilului sînt la fabricarea benzoguanaminei cu diciandiamidă şi la fabricarea benzilaminei.

Procedeul constă în amoxidarea toluenului în fază de vapori în prezenţă de catalizator. În acest scop, toluenul, în stare de vapori, este amestecat cu aer şi cu amoniac, iar amestecul rezultat este trecut printr-un reactor multitubular cu catalizator în pat fix.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite cu recuperarea căldurii, operaţie cu ajutorul căreia, benzonitrilul format se condensează. O parte din gazele care părăsesc condensatorul sînt reciclate în reactor, iar restul sînt arse într-un incinerator.

Pentru obţinerea unui benzonitril de puritate, produsul brut este supus distilării. Din distilare rezultă ca subprodus acidul cianhidric care poate fi recuperat şi comercializat.

Întregul proces este continuu. Pe aceeaşi instalaţie, dacă în loc de toluen se foloseşte ca materie primă ortoxilenul, se obţine ftalonitrilul.

Benzonitrilul rezultat se prezintă sub forma unui lichid limpede cu o puritate de minimum 98%, cu un conţinut de apă de maximum 0,5% şi cu un punct de solidificare cuprins între —14,3 şi —12,7°C.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de benzonitril sînt următoarele:

— toluen (100%), t	1,07
— amoniac (100%), t	0,350
— chimicale, yeni	4 000
— energie electrică, kWh	400
— abur, t	—0,8
— apă de răcire, m³	300

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în Japonia într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 3 000 t/an. Autorii procedeului susţin că catalizatorul folosit constituie o premieră mondială în amoxidarea hidrocarburilor aromatice.

25. *BUTILENA ŞI ETILENA*

Procedeul triolefin

Acest procedeu, aparţinînd companiei nord americane Phillips Petroleum, permite obţinerea butilenei şi a etilenei din propilenă.

Procedeul constă dintr-o reacţie de disproporţionare a propilenei (care este mai ieftină) în produse mai valoroase şi anume în etilenă şi butilene, din fiecare două molecule de propilenă, rezultînd o moleculă de etilenă şi una de butilenă.

Reactorul funcţionează ciclic, carbonul depus fiind periodic ars cu un amestec de aer şi gaz inert.

Gradul de conversie al propilenei este de 40% la o trecere, propilena nereacţionată fiind reciclată în reactoare. Propanul şi alţi alcani pot fi folosiţi ca diluanţi ai propilenei. O mică parte din propilena supusă disproporţionării se transformă în pentene sau în produse superioare. În ceea ce priveşte formarea de metan, etan, izobutenă şi butani, acestea rezultă în cantităţi extrem de mici.

Etilena rezultată din reacţia de disproporţionare este de o calitate corespunzătoare pentru fabricarea polietilenei, dacă se separă din produsele rezultate din reactor prin fracţionare. În ceea ce priveşte butilena, dacă se doreşte obţinerea unui produs de mare puritate, propilena folosită ca materie primă trebuie debutanizată.

Din experienţa industrială acumulată, peste 90% din butenele rezultate din reactor o constituie 2-butena, care reprezintă materia primă de bază pentru alchilare, în vederea obţinerii unor benzine cu indice octanic ridicat. Întrucît celelalte fracţiuni C_4, altele decît *n*-butenele, sînt prezente în produsele de reacţie sub formă de urme, procedeul permite izomerizarea butinelor la 1-butenă monomer.

Ciclurile de decoxare a reactoarelor pot fi mărite prin reducerea conţinutului în acetilenă şi diolefine al materiei prime folosite.

Această reducere se face cu uşurinţă prin hidrogenare selectivă în prezenţa unui catalizator pe bază de paladiu. Materia primă oricum nu trebuie să conţină compuşi cu sulf, sau umiditate. Randamentul global de disproporţionare al propilenei în etilenă şi butene este de peste 95%.

Procedeul descris este aplicat industrial în două instalaţii, una în Canada şi alta în S.U.A. şi a fost generat în perioada în care, polietilena şi policlorura de vinil fiind extrem de solicitate, s-au construit numeroase capacităţi de piroliză pentru obţinerea etilenei necesare. Cantităţile relativ mari de propilenă care rezultă în paralel cu etilena şi care nu îşi găseau decît parţial valorificări eficiente (oxosinteza, acrilonitrilul şi polipropilena) au generat ideea procedeului de disproporţionare care şi-a găsit deja aplicaţii industriale.

26. *CAPROLACTAMA*

Procedeul Toray

În afara procedeelor convenţionale sau îmbunătăţite care au fost prezentate în paginile acestei reviste, cu indicatorii tehnico-economici comparativi, acest procedeu prezintă cîteva date suplimentare în legătură cu procedeul fotochimic de fabricare a caprolactamei din ciclohexan, amoniac, oleum şi acid clorhidric, pus la punct şi industrializat în Japonia.

În acest proces de fotonitrozare, clorura de nitrozil este obţinută din: amoniac, oxigen, acid sulfuric şi acid clorhidric. Clorhidratul ciclohexanonoximei este obţinut printr-o reacţie fotochimică şi separat sub forma unui ulei, la baza reactorului echipat cu lămpi cu mercur de 60 kW fiecare. Acest ulei este supus direct transpoziţiei Beckman cu acid sulfuric. Materialele de execuţie ale utilajelor şi reţelelor trebuie să fie rezistente la acţiunea corosivă a acidului clorhidric şi a clorurii de nitrozil.

Caprolactama brută rezultată după transpoziţie în acid sulfuric este neutralizată cu o soluţie de amoniac cu formare de sulfat de amoniu. După separarea acestuia din urmă, caprolactama brută este supusă unui proces de purificare care include şi o distilare sub vid.

Consumul de ciclohexan/t caprolactamă purificată, aptă pentru fabricarea fibrelor este de 900 kg, iar cantitatea de sulfat de amoniu rezultată este de 1,73 t/t caprolactamă. Consumul de energie electrică nu este precizat, iar procedeul este aplicat într-o singură instalaţie cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an amplasată în Japonia.

27. *CLORUL*

Procedeul Kel-Chlor

Acest procedeu permite valorificarea acidului clorhidric rezidual rezultat în principal din clorurările compuşilor organici, şi care nu îşi găseşte desfacere la cantităţile la care rezultă ca subprodus. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în faptul că permite obţinerea clorului fără un consum substanţial de energie electrică, aşa cum rezultă din procedeele convenţionale de electroliză. De asemenea, acest procedeu permite eliminarea dificultăţilor de evacuare ale acidului clorhidric rezidual în mediu înconjurător.

Ca materie primă se foloseşte fie acidul clorhidric rezidual sub formă de gaz anhidru fie sub formă de soluţie, în acest ultim caz soluţia trebuie să fie supusă unui tratament prealabil. Oxidarea acidului clorhidric la clor elementar şi apă constă în acest procedeu din barbotarea acidului clorhidric în amestec cu oxigenul printr-o soluţie concentrată de acid sulfuric (98%) saturată cu oxizi de azot, aceştia din urmă avînd rolul de catalizator.

Acidul sulfuric folosit are rolul de purtător al catalizatorului şi absoarbe totodată, apa rezultată din reacţie. Gradul de conversie al acidului clorhidric la clor lichid este de peste 99%.

În instalaţia industrială amestecul de acid clorhidric şi oxigen este trecut printr-un striper în contracurent cu acidul

sulfuric saturat cu oxizi de azot. În striper oxizii de azot dizolvați în acidul sulfuric sînt desorbiți de curentul de gaze, situație în care reacția de oxidare a acidului clorhidric începe. Această reacție continuă în reactorul de oxidare din care căldura de reacție este preluată și valorificată sub formă de abur. Gazele rezultate din reactor sînt trecute într-un absorber cu acid sulfuric în care reacția de oxidare se termină, iar oxizii de azot și apa de reacție sînt absorbiți de către acidul sulfuric. Din soluția de acid sulfuric rezultată de la absorber, apa se elimină prin trecerea acesteia printr-un evaporator rapid sub vid. Orice urme de NO_2Cl din fluxul de gaze ce părăsește absorberul sînt transformate în NOCl prin trecerea gazelor printr-o coloană umplută cu silicagel, iar NOCl este absorbit în acid sulfuric într-un striper și apoi reciclat.

Clorul rezultat este uscat și lichefiat și apoi supus unei operații de stripare pentru eliminarea oxigenului și a acidului clorhidric dizolvat. Clorul astfel purificat este calitativ comparabil cu cel rezultat de la electroliză.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de clor lichid sînt următoarele:

— acid clorhidric (100%), t	1,030
— oxigen (99,5%), t	0,227
— hidroxid de sodiu (50% sol), kg	0,453
— acid sulfuric 98%, kg	16
— acid sulfuric 80%, debitat, kg	19
— energie electrică, kWh	52
— apă de răcire, m^3	48
— apă dedurizată, m^3	0,1

Procedeul prezintă interes și în instalațiile de fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurarea etilenei.

Acest procedeu a fost aplicat industrial din anul 1974 într-o instalație cu o capacitate de producție de 600 t acid clorhidric pe zi. Ea poate fi extinsă cu ușurință, în funcție de disponibilitățile de acid clorhidric rezidual, pînă la 900 sau chiar 1 000 t clor pe zi.

În actuala criză energetică mondială recuperarea clorului pe această cale prezintă un interes deosebit întrucît consumul de energie electrică este sensibil redus.

28. *CLORMETANII*

a. Procedeul Halcon

Acest procedeu permite obținerea prin clorurarea directă a metanului a celor patru clormetani (clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul și tetraclorura de carbon) în proporțiile dorite. Ca subprodus rezultă acidul clorhidric care poate fi livrat în soluție la orice concentrație sau sub formă de gaz. Reacția de clorurare este ireversibilă și decurge în trepte pe baza unei cinetici cunoscute. Raportul în care rezultă cele patru produse depinde de raportul dintre metan și clor, precum și de proporția de clormetani reciclați. Reacția decurge în absența catalizatorilor dar trebuie inițiată cu ajutorul căldurii. După inițiere, reacția decurge fără aport exterior de căldură datorită faptului că este exotermă. Randamentul în clormetani față de cei doi reactanți este aproape stoichiometric, cantitățile de reziduuri care se formează fiind foarte mici.

Procedeul menționat cuprinde următoarele trei faze:

— clorurarea metanului;
— recuperarea acidului clorhidric;
— purificarea clormetanilor rezultați.

În reactorul de clorurare se introduce metan, clor și clormetanii reciclați. Din reactor gazele rezultate, conținînd: gaze inerte, metan, acid clorhidric, clorură de metil, clorură de metilen, cloroform, tetraclorură de carbon și urme de cloruri C_2 și C_3, sînt răcite și introduse într-un absorber de acid clorhidric. În acest absorber sînt reținute odată cu acidul clorhidric și toți clormetanii formați. Aceste produse absorb totuși mici cantități de metan și gaze inerte. Gazele care se degajă pe la partea superioară a coloanei de absorbție sînt reciclate în reactor întrucît conțin clor și metan nereacționați. Fracțiunea lichidă care se colectează pe la baza absorberului. este introdusă într-o coloană de stripare încălzită cu ulei. Din această coloană se separă pe de o parte acidul clorhidric, iar pe de altă parte clormetanii bruți care sînt trimiși la secția de purificare și apoi reciclați în funcție de necesități.

Separarea celor patru clormetani și purificarea acestora se realizează cu ajutorul a patru coloane de distilare montate în serie.

În prima coloană, pe la partea superioară se separă clorura de metil, iar în cea de a doua coloană se separă clorura de metilen.

În coloana a treia are loc separarea cloroformului, iar în cea de a patra coloană, separarea tetraclorurii de carbon. Reziduul care se colectează la baza celei de a patra coloane conține compuși cloruranți superior. Dacă vreunul din produsele rezultate nu are desfacerea asigurată el se reciclează continuu în instalații.

Procedeul descris este industrializat într-o singură instalație în S.U.A.

b. Procedeul Stauffer

Acest procedeu permite obținerea celor patru clormetani pornind de la metanol și clor, pe căi diferite de procedeul descris anterior.

În prima etapă are loc obținerea clorurii de metil din metanol și acid clorhidric în prezența unui catalizator în pat fix.

Căldura de reacție este valorificată sub formă de abur.

Clorura de metil brută astfel rezultată, poate fi folosită ca materie primă pentru obținerea celorlalți clormetani, sau dacă are desfacere, purificată prin distilare și livrată ca atare. Apa de reacție rezultată odată cu clorura de metil este eliminată la ieșirea din reactor sub formă de soluție de acid clorhidric de 22%. Această soluție se concentrează prin absorbția acidului clorhidric rezidual rezultat de la clorurările ulterioare pînă ajunge la concentrația de 31,5%, cînd produsul devine comercial.

Pentru obținerea celorlalți clormetani, și anume: clorura de metilen, cloroformul și tetraclorura de carbon, clorura de metil brută rezultată în prima fază și uscată este clorurată în fază de vapori la temperaturi și presiuni ridicate. Ca subprodus rezultă din această fază acidul clorhidric-gaz care este folosit la concentrarea soluției de acid clorhidric rezultată de la fabricarea clorurii de metil.

Produsele rezultate din clorurarea termică a clorurii de metil sînt răcite pentru condensarea clormetanilor rezultați și separarea lor de acidul clorhidric.

Separarea celor trei clormetani, și anume: clorura de metilen, cloroformul și tetraclorura de carbon se face prin distilare. Dacă vreunul din produsele finite rezultate nu are desfacere el se recirculă în instalația de clorurare termică.

Procedeul descris este industrializat într-o instalație amplasată în S.U.A. cu o capacitate de producție anuală de 36 000 t/an clorură de metil, 18 000 t/an clorură de metilen și 27 000 t/an cloroform. O a doua instalație cu o capacitate de producție mult mai mare a fost pusă în funcțiune anul trecut.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

RASOTHERM®

CĂI DE TRANSPORT TRANSPARENTE

Conductele tubulare de sticlă din silicat de bor, marca RASOTHERM® pot fi folosite pentru transportul diferitelor medii, chiar agresive. Transparența sticlei dă posibilitatea unui control optimal al proceselor tehnologice. Datorită proprietăților inodore și insipide ale sticlei, puritatea mediilor nu este alterată în nici un fel

Conductele tubulare de sticlă pot fi folosite în mod ideal pentru:

- conducte de aburi
- conducte de apă rece
- conducte frigorifice
- conducte de ape industriale
- conducte de apă fierbinte
- conducte de ape reziduale și nămoloase
- conducte de aer și gaze
- conducte de ulei
- conducte de vid
- conducte tehnologice pentru fluide
- conducte tehnologice pentru suspensii
- conducte tehnologice pentru amestecuri de substanțe solide și gaze

Dacă doriți să aflați amănunte despre proprietățile și avantajele conductelor noastre tubulare de sticlă, solicitați prospectele noastre

Glas Keramik

Glas Keramik

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik · DDR - 108 Berlin

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ–R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ–R • Bucharest – ROMANIA

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL $H_3^{®}$ — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH
CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51 • Telex: 011184
011697 • P.O.B.: 1—74 • Cables: CHIMIMPORTEXPOR
Bucharest — Romania

THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

*

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Brașov

a large assortment of

*

ORIGINAL COSMETICS

GEROVITAL H_3
PELL·AMAR
PELOX
· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

*

OTHER COSMETIC PRODUCTS

lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

· PERFUMERY PRODUCTS

· Cologne water
· toilet water
· perfumes

Exporter: CHIMIMPORTEXPOT ✧ 10, Republicii Blvd., P.O.B. 1—74; Telex: 011184 and 011185; Telephone: 15 60 51
Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest — ROMANIA

ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

a reliable business partner:

ROMANIAN CHEMISTRY

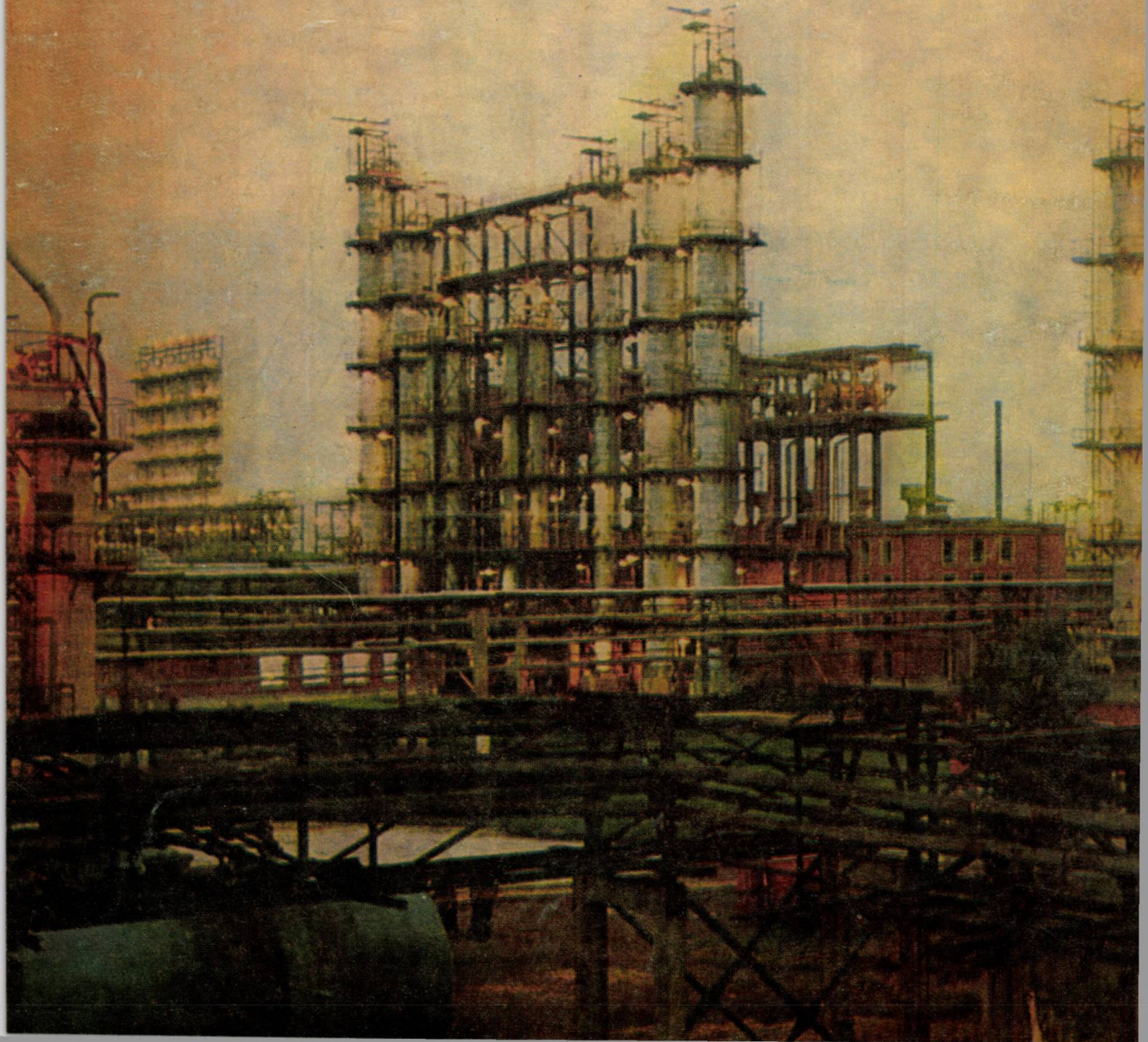
1983 MAJ 19

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 110 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT–IMPORT



80 E1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

decembrie 1982
vol. 33 pag. 1089—1184
Chem. Abs.:
RCBUAU 33 (12) 1089—1184 (1982)

12

ROMANIAN

PLASTICS · MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B. 1—74
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ORSZÁGOS SZÉCHENYI KÖNYVTÁR BUDAPEST

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1982
vol. 33 pag. 1089—1184
Chem. Abstr.
RCBUAU 33 (12) 1089—1184 (1982)

12

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

M. FLORESCU
Rolul științei și al ingineriei chimice în procesul de dezvoltare a societății 1093

V. ȘUNEL, M. APOSTOLESCU, C. BUDEANU și D. DĂNEȚ
Noi derivați ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic cu potențială activitate antitumorală 1099

M. RĂILEANU
Nitrarea selectivă a fenotiazinei 1102

V. PĂRĂUȘANU, S. TURCU, F. MAȘALA și G. BURGHELEA
Determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu $C_{12}-C_{18}$ prin difracție de raze X și metode termoanalitice 1106

G. PANAITESCU
Estimarea parametrilor din ecuațiile Wilson prin metoda verosimilității maxime 1110

P. VASILESCU, I. VOIN, M. STOICA, P. NIȚĂ, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU și I. VÎLCOV
Membrane microporoase din policarbonat „Oltilon." Proprietăți structurale și funcționale 1114

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN și D. CAPAC
Cercetarea procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier. I 1118

D. JIANU
Activarea soluțiilor de carbonat de potasiu folosite la absorbția dioxidului de carbon din gaze 1122

Ș. UNGUREANU și C. PETRILA
Analiza de sensibilitate a unui reactor chimic în raport cu mărimile de comandă 1125

A. DĂNEȚ, A. M. BERCARU și M. POPESCU
Extracția, complexarea și determinarea ionului fenilmercuric cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen 1133

V. FILIP, R. I. FILIP și Ș. IVĂȘCAN
Comportarea la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice. V. Influența conținutului de apă din solvent. Valoarea critică a conținutului de apă 1137

S. DRĂGAN, J. FAZAKAS, L. GRAPINIUC, G. NICULAE și M. POPOVICI
Urmărirea concentrației ionilor de calciu, sodiu și potasiu în ape reziduale prin spectrometrie atomică. Influența epurării chimico-biologice 1140

R. I. IATAN și LI YUON SHENG
Proiectarea recipientelor solicitate la presiune exterioară laterală 1143

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

L. ONICIU și L. MUREȘAN
Polarografie neconvențională. I 1151

● Noutăți pe meridiane 1159 ● Din țările socialiste 1165 ● Documentare 1167 ● Recenzii 1092, 1105, 1158 ● Brevete 1121, 1136 1139 ● Index alfabetic 1176

Coperta: Filatura de fibre Melana-Botoșani. Aspect interior.

CONTENTS

M. FLORESCU

The Role of Science and Chemical Engineering in the Development of Society 1093

V. ŞUNEL, M. APOSTOLESCU, G. BUDEANU, D. DĂNEŢ

New Derivatives of the N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic Acid with Potential Antitumoral Activity 1099

M. RĂILEANU

Selective Nitration of Phenothiazine 1102

V. PĂRĂUŞANU, S. TURCU, F. MAŞALA, G. BURGHELEA

Determination of Some C_{12}—C_{18} Ammonium Quaternary Salts Structure by X-ray Diffraction and Thermoanalytical Methods 1106

G. PANAITESCU

Evaluation of Parameters from the Wilson Equations by the Method of the Maximum Likelihood 1110

P. VASILESCU, I. VOIN, M. STOICA, P. NIŢĂ, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV

Oltilon Type Polycarbonate Microporous Membranes. Structural and Functional Properties 1114

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN, D. CAPAC

Study of the Process of Pyrite Oxidation with Iron Oxides in Fluidized Bed. I 1118

D. JIANU

Activation of Potassium Carbonate Solutions Used in the Absorption of Carbon Dioxide from Gases 1122

S. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Sensibility Analysis of a Chemical Reactor Function of the Monitoring Values 1125

A. DĂNEŢ, A. M. BERCARU, M. POPESCU

Extraction, Complexation and Determination of the Phenylmercuric Ion with 4-nitrophenyldiazoaninoazobenzene 1133

V. FILIP, R. I. FILIP, Ş. IVĂŞCAN

Study of the Corrosion Behaviour of Some Metallic Materials in Organic Chlorinated Solvents Media. V. Influence of the Solvent Water Content. Critical Value of the Water Content 1137

S. DRĂGAN, J. FAZAKAS, L. GRAPINIUC, N. NICULAE, M. POPOVICI

Determination of Calcium, Sodium and Potassium Ions Concentration in Waste Waters by Atomic Spectrometry. Influence of the Chemical-biological Treatment 1140

R. I. IATAN, LI YOUN SHENG

Design of Vessels Subjected to Lateral External Pressure 1143

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

L. ONICIUL, L. MUREŞAN

Non-conventional Polarography. I 1151

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Melana Fibers Spinning Works—Botoşani. Inside Wiew

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Роль химии и химического инженерства в процессе развития общества 1093

В. ШУНЬ, М. АПОСТОЛЕСКУ, К. БУДЯНУ, Д. ДЗНЕЦ

Новые производные N-(п-аминобензоил)-L-аспарагиновой кислоты с потенциальным антиопухолевым действием 1099

М. РЭИЛЯНУ

Селективное нитрование фенотиазина 1102

В. ПЭРЭУШАНУ, С. ТУРКУ, Ф. МАШАЛА, Г. БУРГЕЛЯ

Определение структуры некоторых четвертичных солей аммония C_{12}—C_{18} диффракцией рентгеновских лучей и термоаналитическими методами 1106

Г. ПАНАИТЕСКУ

Оценка параметров уравнений Вильсона методом максимальной вероятности 1110

П. ВАСИЛЕСКУ, И. ВОИН, М. СТОЙКА, П. НИЦЭ, В. ДЖОРДЖЕСКУ, В. МАДОЛЧУ, И. ВЫЛКОВ

Микропористые мембраны из поликарбоната Oltilon Структурные и функциональные свойства 1114

И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ, И. БАЛАСАНЬЯН, Д. КАПАК

Исследование процесса окисления пиритов окислами железа 1118

Д. ЖИАНУ

Активирование растворов углекислого калия, применяемых для поглощения углекислоты из газов 1122

Ш. УНГУРЯНУ, К. ПЕТРИЛЭ

Анализ чувствительности химического реактора по отношению к величинам управления 1125

А. ДЭНЕЦ, А. М. БЕРКАРУ, М. ПОПЕСКУ

Экстракция, комплексование и дозировка иона фенил меркурия с помощью 4-нитрофенилазоаминоазобензола 1133

В. ФИЛИП, Р. И. ФИЛИП, Ш. ИВЭШКАН

Поведение некоторых металлических материалов при коррозии в среде хлорсодержащих органических растворителей. V. Влияние содержания воды в растворителе. Критическое значение содержания воды 1137

С. ДРЭГАН, И. ФАЗЕКАШ, Л. ГРАПИНЮК, Г. НИКУЛАЕ, М. ПОПОВИЧ

Выявление концентрации ионов кальция, натрия и калия в сточных водах с помощью атомной спектрометрии. Влияние химико-биологической очистки 1140

Р. И. ЯТАН, ЛИ ИОУН ШЕНГ

Проектирование сборников, подвергнутых внешнему боковому давлению 1143

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Л. ОНИЧУ, Л. МУРЕШАН

Неконвенциональная полярография. I 1151

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
ОБЛОЖКА: Прядильня для волокна Мелана—Ботошань. Внутренний вид

INHALT

M. FLORESCU

Die Rolle der Wissenschaft und der chemischen Technik im Entwicklungsprozess der Gesellschaft 1093

V. ŞUNEL, M. APOSTOLESCU, G. BUDEANU, D. DĂNEŢ

Neue Derivate der N-(p aminobenzoyl)-L-Asparaginsäure mit potentieller antumoralen Tätigkeit 1099

M. RĂILEANU

Selektive Nitrierung des Phenothyasins 1102

V. PĂRĂUŞANU, S. TURCU, F. MAŞALA, G. BURGHELEA

Strukturbestimmung einiger quaternären $C_{12}-C_{18}$-Ammoniumsalze durch Rx-Diffraktion und thermoanalytische Methoden 1106

G. PANAITESCU

Schätzung der Parameter der Wilsonschen Gleichungen durch die Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit 1110

P. VASILESCU, I. VOIN, M. STOICA, P. NIŢĂ, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV

Mikroporöse Membrane aus Polycarbonat Typ Oltilon. Strukturelle und funktionelle Eigenschaften 1114

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN, D. CAPAC

Erforschung des Oxydationsvorgangs der Pyrite mit Eisen (II)-oxyden. I 1118

D. JIANU

Aktivierung der zur Absorption des Kohlendioxyds aus Gasen verwendeten Natriumkarbonatlösungen 1122

S. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Empfindlichkeitsanalyse eines chemischen Reaktors im Bezug zu den Steuergrössen 1125

A. DĂNEŢ, A. M. BERCARU, M. POPESCU

Extraktion, Komplexierung und Bestimmung des phenylmerkurischen Ions mit 4-Nitrophenyldiasoaaminoazobenzol 1133

V. FILIP, R. I. FILIP, Ş. IVĂŞCAN

Das Verhalten einiger metallischen Stoffe bei Korrosion in organischen chlorierten Lösungsmittelmedien. V. Einfluss des sich im Lösungsmittel befindenden Wassergehaltes. Kritischer Wert des Wassergehaltes 1137

S. DRĂGAN, J. FAZAKAS, L. GRAPINIUC, N. NICULAE, M. POPOVICI

Athomisch spektrometrische Bestimmung der Konzentration der Kalzium-Natrium-und Kaliumionen in den Abwässern. Einfluss der chemischbiologischen Bereinigung 1140

R. I. IATAN, LI YOUN SHENG

Planung der von seitlichen Aussendruck beanspruchten Behälter 1143

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

L. ONICIU, L. MUREŞAN

Unkonventionelle Polarographie. I 1151

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Melanafaser-Spinnerei-Boto ani.Innenansicht

SOMMAIRE

M. FLORESCU

Le rôle de la science et de l'ingénierie chimique dans le processus de développement social 1093

V. ŞUNEL, M. APOSTOLESCU, G. BUDEANU, D. DĂNEŢ

Nouveaux dérivés de l'acide N-(p-aminobenzoïl)-L-Asparagique à activité potentielle antitumorale 1099

M. RĂILEANU

Nitration sélective de la phénothiazine 1102

V. PĂRĂUŞANU, S. TURCU, F. MAŞALA, G. BURGHELEA

Détermination de la structure de quelques sels quaternaires d'ammonium $C_{12}-C_{18}$ par diffraction Rx et par méthodes thermoanalytiques 1106

G. PANAITESCU

Estimation des paramètres des écuations Wilson par la méthode de la maxima vraissemblance 1110

P. VASILESCU, I. VOIN, M. STOICA, P. NIŢĂ, V. GEORGESCU, V. MADOLCIU, I. VÎLCOV

Membranes microporeuses en polycarbonate Oltilon. Propriétés structurales et fonctionnelles 1114

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN, D. CAPAC

Etude du processus d'oxydation des pyrites à oxides de fer. I 1118

D. JIANU

Activation des solutions de carbonate de potassium employées dans l'absorption du bioxyde de carbone des gaz 1122

S. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Analyse de sensibilité d'un réacteur chimic par rapport aux paramètres de commande 1125

A. DĂNEŢ, A. M. BERCARU, M. POPESCU

Extraction, complexation et détermination de l'ion de phénylmercure à 4-nitrophényldiazoaminoazobenzène 1133

V. FILIP, R. I. FILIP, Ş. IVĂŞCAN

Comportament à la corrosion en milieux de solvants organiques chlorurés de quelques matériaux métalliques. V. Influence du contenu d'eau du solvant. Valeur critique du contenu d'eau 1137

S. DRĂGAN, J. FAZAKAS, L. GRAPINIUC, N. NICULAE, M. POPOVICI

Poursuite de la concentration des ions de calcium, sodium et potassium des eaux résiduaires par spectrométrie atomique. Influence de l'épuration chimicobiologique 1140

R. I. IATAN, LI YOUN SHENG

Projection des récipients sollicités par la pression extérieure latérale 1143

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. ONICIU, L. MUREŞAN

Polarographie nonconventionnelle. I 1151

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: La filature de fibres Melana—Botoşani. Aspect intérieur

recenzie

EUGENIU NICULESCU-MIZIL: **Implicații tehnice, tehnologice și sociale ale bioingineriei,** Ed. științifică și enciclopedică, București, 1982, 240 pag.

În contextul revoluției tehnico-științifice contemporane, bioingineria a apărut ca o nouă știință. Bioingineria este o știință interdisciplinară și multidisciplinară, precum și un complex de tehnici foarte dezvoltate, care cuprind arii naturale, umane, tehnice și sociale extrem de largi.

Și în țara noastră, în lumina orientărilor prevăzute în documentele de partid și de stat, cercetarea biologică urmează să se dezvolte pe făgașuri noi, în scopul protejării omului și al ușurării vieții și muncii sale. Pentru a răspunde acestor cerințe, biologia nu se mai poate limita numai la cunoașterea secretelor vieții, ea trebuie în același timp să și folosească rezultatele cunoașterii, în vederea transformării naturii în folosul omului.

Tocmai aceste aspecte — neobișnuite pînă nu de mult — sînt sintetizate în carte și redate într-o formă atractivă, vie, pasionantă. Cartea prezintă bioingineria nu ca un domeniu izolat care vizează fie ingineria genetică, fie biotehnologiile industriale, fie domeniul ingineriei aparatelor medicale, ci ca o știință complexă, generoasă, avînd o arie largă de cuprindere. Aceasta se referă atît la biologie în sine, cît și la biotehnologii, la ingineria genetică, la bionică, la biomateriale, biofarmacologie, robotică, inteligență artificială etc.

Ca știință a creării și modificării formelor de viață, bioingineria este prezentată de autor printr-o serie de exemple practice, care atestă că nivelul atins în știință și tehnică permite omului să intervină din ce în ce mai mult în procesele vieții, să le influențeze și chiar să creeze diferite forme de viață. Prin „tehnici naturale" dirijate, au fost concepute ființe vii „în vitro", au fost regenerate părți distruse din organisme vii, s-au realizat transplanturi de organe. Omul a reușit să creeze artificial forme prebiotice ale materiei, plecînd de la metan, amoniac, vapori de apă și hidrogen, componente presupuse ale atmosferei primare.

Utilizarea principiului cibernetic al modelării a deschis noi perspective dezvoltării în continuare a medicinii și biologiei. Modelarea acidului dezoxiribonucleic, substanță pur chimică, purtătoare a caracterelor ereditare, a pus în evidență faptul că moleculele DNA au remarcabila proprietate de a se reproduce aidoma unor organisme vii. Formarea marilor molecule de proteine — model al formării virusurilor — confirmă, de asemenea, caracterul automat al proceselor vieții. Toate acestea și altele conduc la un nou model al apariției vieții, ca o combinație extraordinară și specială de proprietăți chimico-fizice ale moleculelor, în antiteză cu ideea divizării materiei, în vie și inertă.

Concepția integratoare a autorului apare pregnant prin modul de tratare a materialului, care subliniază interfețele dintre bioinginerie și celelalte științe. Se arată cum colaborarea dintre biologie și cibernetică a fost dusă atît de departe încît pe un calculator electronic a fost „creat" un embrion — în sens cibernetic — ca model.

Cartea oferă exemple „la zi" din realizările în domeniu obținute în România și în străinătate; este accentuat aportul chimiei.

Se prezintă cercetările complexe din România în direcția creării, prin inginerie genetică, a noi tipuri de plante și animale și a obținerii de linii celulare și microorganisme noi pentru medicină și industrie.

Este tratată microbiologia industrială ca știință a producerii și cultivării microorganismelor vii apte să se comporte ca niște catalizatori biologici, folosiți în dirijarea reacțiilor chimice complexe. Produse chimice complexe (antibiotice, vitamine, aminoacizi, proteine, enzime) pot fi astfel obținute industrial, prin procedee bioinginerești, la baza cărora catalizatorul biologic — microorganismul viu — devine unul dintre elementele de bază ale tehnologiei. De necontestat este faptul că, în industria chimică modernă, această direcție constituie un domeniu de cercetare de vîrf, care permite folosirea unor materii prime chimice sau petrochimice pentru producerea economică a unor substanțe naturale deficitare sau a unor substanțe chimice cu proprietăți cu totul noi.

Din realizările în acest domeniu ale Institutului de energetică chimică și biochimică al Institutului central de chimie, care pune la punct biotehnologii economice din punctul de vedere al consumurilor energetice, se arată biotehnologii de producere a biomasei și de conversie a ei ca purtătoare de energie. Prin aceasta se realizează punerea în valoare a unor surse neconvenționale de energie, care în condițiile actualei crize energetice creează reale perspective de dezvoltare a unei industrii chimice în care locul petrolului și al hidrocarburilor ca materii prime să fie luat de hidrați de carbon și proteine.

Cartea prezintă sinteze artificiale de hormoni, procedee de fabricație pentru noi game de antibiotice, enzime depoluante, procedee de obținere de noi plante care să fixeze azotul, procedee de obținere a hibrizilor interspecifici etc; reține atenția transplanturile de gene. Se arată că, în unele țări, au și fost puse bazele juridice pentru „noile forme de viață", prin brevetarea invențiilor respective.

Aplicații la fel de spectaculoase sînt puse în evidență cu ocazia prezentării aparaturii înlocuitoare de organe (plămîni, rinichi, inimă artificială), pe o perioadă de timp mai lungă sau mai scurtă, total sau parțial, organe vitale grav bolnave sau temporar imobilizate ale organismului uman. Sînt descrise realizări românești în domeniul stimulatoarelor cardiace, al protezelor, al biomaterialelor etc., ce devin adevărate „piese de schimb" pentru organismul uman.

Nu se poate încheia prezentarea cărții fără a pomeni de bioinginerie și robotică, de inteligența artificială, capitole largi detaliate în lucrare.

Bioingineria apare ca o profesie nouă, hibridă, rezultată din interferarea disciplinelor biologico-medicale și a celor tehnico-inginerești, cuprinzînd și biotehnologia și ingineria genetică și robotica.

Scrisă cu pasiune, încărcată cu bogat conținut informațional, cartea se adresează celui mai larg cerc de cititori, reprezentînd o pledoarie entuziastă referitoare la posibilitățile omenirii de a cunoaște și transforma natura în folosul omului.

ARIADNA GHEORGHIU

MIHAIL FLORESCU,
ministru secretar de stat
la Consiliul Național pentru Știință
și Tehnologie

Rolul științei și al ingineriei chimice în procesul de dezvoltare a societății*

Articolul prezintă o diversitate de aspecte privind chimia, care ca știință a devenit o dimensiune a cunoașterii și ca tehnologie, un mijloc de folosire rațională a resurselor naturale în procesul producției bunurilor materiale. Se arată rolul chimiei și al ingineriei chimice, al implicațiilor lor, în majoritatea activităților și problemelor științifice și tehnologice ale vieții moderne. Se analizează influența marilor descoperiri din chimie asupra dezvoltării în ansamblu a științei și tehnicii. O atenție deosebită este acordată problemelor legate de asigurarea și conservarea energiei cu ajutorul proceselor chimice, electrochimice și biochimice. Se arată rolul cercetării științifice, modul ei de organizare în industria chimică românească și realizările obținute.

The paper presents various aspects of chemistry which has become a dimension of the human knowledge as a science and a means of improved use of tke natural resources in the process of material goods production, from a technological point of view. The role of chemistry and of the chemical engineering and of their implications in most activities are presented along with some scientific and technological aspects of modern life. The influence of the great chemical discoveries on the overall development of science and technics is analysed. A special attention is given to ensuring and preserving of energy by chemical electro-chemical and biochemical processes. The role of scientific research, the way it is organized in the Romanian chemical industry and its achievements are presented.

Статья содержит разнообразные аспекты химии, которая в области познания приобрела освоенное значение а в области технологии стала средством рационального использования природных ресурсов в процессе производства материальных благ. Показана роль химии и химического инженерства, их участия в большинстве работ, научных и технологических вопросов современной жизни. Рассматривается влияние которое оказали крупные химические ошкрытия на общее развитие науки и техники. Особое внимание уделяется вопросам, связанным с обеспечением и сохранением энергии с помощью химических, электрохимических и биохимических процессов. Показана роль научного исследования, способ её организации в румынской химической промышленности и полученные результаты.

În contextul revoluției științifice și tehnice caracteristică epocii contemporane, chimia modernă reprezintă o activitate ale cărei rezultate concrete influențează în mod substanțial nivelul de dezvoltare a civilizației umane. Chimia de astăzi, eliberată de empirismul perioadelor incipiente de dezvoltare, a devenit o știință așezată pe baze teoretice riguroase, care oferă o viziune clară asupra fenomenelor chimice și canalizarea eforturilor specialiștilor spre obiective precise și rezultate previzibile. „În epoca contemporană, baza chimiei experimentale a devenit chimia teoretică, iar baza industriei chimice este ingineria tehnologică".

Ca orice știință a naturii, chimia s-a dovedit importantă atît sub aspectul său epistemologic, cît și pentru posibilitățile pe care le oferă în producția bunurilor materiale. De aici, și însemnătatea în chimie a cercetării fundamentale, teoretice, precum și a celei aplicative. La gradul de dezvoltare industrială din zilele noastre, nu s-ar mai putea concepe un proces tehnologic eficient fără o aprofundată cunoaștere științifică a schimbărilor structurale, atomice și moleculare, a reactivității chimice, care permit determinarea în final a balanțelor de masă, termice și energetice, fără de care nu se poate elabora o tehnologie cu un înalt grad de eficiență economică și cu o mare siguranță în exploatare.

În aceste condiții, tehnologia chimică a acumulat succesiv funcțiile de furnizor de produse interme-

* Lucrare prezentată la simpozionul „Contribuții științifice în chimie", 1—2 octombrie 1982, Cluj-Napoca.

diare pentru alte activităţi manufacturiere, pentru a deveni, treptat, în ultimele decenii, un mare furnizor de noi şi valoroase produse de utilizare generatoare de valori în viaţa cotidiană, industrială şi socială, multe dintre ele superioare celor naturale sau inexistente în natură.

Asistăm la ora actuală la pătrunderea din ce în ce mai puternică a chimiei în întrega viaţă socială, astfel încît simţim şi vedem chimia peste tot. Această penetrare se produce din ce în ce mai accentuat, fiind o parte componentă a revoluţiei ştiinţifice şi tehnice. Influenţa crescîndă a chimiei se manifestă, ca atare, şi în procesul industrializării, fenomen care se petrece practic în toate ţările lumii şi care se datoreşte posibilităţii largi şi forţei de a acţiona asupra naturii. Caracteristic chimiei este influenţa pe care aceasta o are asupra dezvoltării intensive şi extensive a industriei, caracteristică pe care o transmite şi altor ramuri industriale. Dacă industria chimică contribuie la edificarea proceselor industriale pe ansamblu, implicînd toate ramurile de producţie, acestea, la rîndul lor, îşi exercită influenţa şi asupra dezvoltării industriei chimice. Asistăm ca atare atît la dezvoltarea şi diversificarea industriei chimice, cît şi la dezvoltarea celorlalte ramuri industriale unde chimia deţine un rol preponderent.

Acest fenomen caracteristic epocii contemporane se datoreşte multiplelor conexiuni ale cercetării ştiinţifice şi dezvoltării tehnologice ale chimiei cu alte ştiinţe, ceea ce accentuează caracterul multidisciplinar al chimiei. Astăzi, ştiinţa chimică nu se mai poate concepe decît încadrată într-un context pluridisciplinar care constituie condiţia atît pentru îmbogăţirea permanentă a chimiei pe plan metodologic, cît şi pentru lărgirea obiectivelor sale. Ştiinţa chimiei contribuie într-o măsură din ce în ce mai mare la satisfacerea cu prioritate a nevoilor de materii prime, de produse chimice necesare economiei naţionale.

Ştiinţa chimiei, alături de larga ei dezvoltare teoretică, contribuie, se poate spune, în cea mai mare măsură, la valorificarea superioară a materiilor prime din două puncte de vedere. Pe de o parte, dintr-o anumită materie primă se obţin mai multe produse, iar pe de altă parte, mai multe materii prime concură la obţinerea produselor chimice. Eficienţa şi creşterea acesteia în industria chimică au făcut posibilă dezvoltarea altor ramuri industriale, prin aceasta intensificîndu-se procesul de industrializare a unei ţări.

Este binecunoscut faptul că dezvoltarea industriei chimice reprezintă un proces complex. Acest proces este intensiv prin tendinţa spre valorificarea superioară a materiilor prime şi a energiei, şi, în acelaşi timp, este extensiv, prin diversificarea continuă a sortimentelor. Aceste aspecte se manifestă în cadrul interconectării puternice a bilanţurilor de materiale şi energie, încît astăzi se poate considera că un proces chimic prelucrează nu numai materii prime şi materiale, dar şi energie.

Rolul chimiei în revoluţia industrială şi revoluţia agrară a cunoscut o ascensiune neîntreruptă de-a lungul ultimelor două secole, dar niciodată chimia nu a atins ritmurile de dezvoltare pe care le-a realizat în anii 1950—1980. Industrializarea în epoca contemporană şi modernizarea agriculturii nu pot fi realizate fără contribuţia unei puternice industrii chimice. Aşa se explică faptul că în fruntea dinamicii de dezvoltare a ramurilor industriale, chimia, ca şi electronica, purtătoare ale progresului tehnic, ale înaltei productivităţi şi eficienţei economice, se găsesc în vîrful piramidei. Prelucrarea chimică s-a extins în acelaşi timp şi în alte ramuri de bază ale economiei, cum sînt: metalurgia feroasă şi neferoasă, industria alimentară, textilă, a pielăriei, materialelor de construcţie, ceramică, de celuloză şi hîrtie şi în alte domenii de prelucrare superioară a resurselor naturale în bunuri utile oamenilor şi societăţii.

Marile implicaţii ale chimiei în producţia modernă au determinat în ultimele decenii creşterea enormă a rolului chimiei şi industriei chimice în economie. Astăzi, este greu de găsit un domeniu de producţie în care să nu existe aplicări ale chimiei, cu infinitele ei posibilităţi de a acţiona asupra micro- şi macrostructurii materiale, de a valorifica şi dezvolta baza pentru realizarea unor produse nebănuite în trecut, de la microtonajul materialelor semiconductoare, al substanţelor pure şi ultrafine la macrotonajul polimerilor sau al îngrăşămintelor.

Izvor nesecat de noi materii prime şi materiale cu caracteristici uneori superioare celor existente în natură, chimia îşi modifică continuu structura producţiei, creează noi tehnologii. Ea pătrunde adînc în industrie, avînd un rol esenţial ca furnizor de materii prime pentru ramuri importante ale economiei şi de materiale destinate înnobilării resurselor naturale utilizate în industrie. Au cunoscut o permanentă creştere şi diversificare produsele destinate agriculturii şi zootehniei, construcţiilor de maşini, electrotehnicii şi electronicii, textilelor şi pielăriei, industriei materialelor de construcţii, sticlăriei, ceramicii, lemnului, transporturile terestre, aeriene şi navale. A sporit simţitor aria produselor destinate consumului larg al populaţiei şi ocrotirii sănătăţii, chimia avînd şi în acest fel o contribuţie de seamă pretutindeni unde oamenii se străduiesc să ridice nivelul de trai al popoarelor.

Se poate spune că chimia a devenit, ca ştiinţă, o dimensiune a cunoaşterii, şi ca tehnologie — un mijloc de folosire raţională a resurselor naturale în procesul producţiei bunurilor materiale.

În strategiile economice ale viitorului, tehnologia chimică este solicitată să ofere soluţii pentru rezolvarea unor probleme fundamentale care vor asigura dezvoltarea unor activităţi de maximă importanţă din domeniul produselor de substituţie din cărbuni, şi anume obţinerea carburanţilor sintetici, a purtătorilor de energii primare din materiale anorganice, a tehnologiilor de obţinere şi de valorificare superioară a biomasei, a materialelor termorezistente la temperaturi ridicate şi în condiţii severe de coroziune, a materialelor pentru electronică şi microelectronică, aviaţie şi rachete cosmice, pentru centralele nuclearo-electrice, asigurarea producţiei de hidrogen prin procese termocatalitice şi fotolitice, elaborarea unor procedee tehnologice fotochimice prin utilizarea energiei solare şi a radiaţiei laser etc.

În condițiile crizei energetice și de materii prime, a petrolului, în primul rînd, tendințele care se manifestă sînt, pe de o parte, spre realizarea de tehnologii cu mici consumuri energetice și o valorificare superioară a materiilor prime și a materialelor, și, pe de altă parte, spre dezvoltarea chimiei sintezelor fine, de mic tonaj, dar de mare eficacitate, cu un grad înalt de valoare utilă. Criza de materii prime și necesitatea realizării unor însemnate economii energetice au determinat trecerea masivă la recuperarea și refolosirea produselor chimice.

În cadrul științelor, chimia ocupă o poziție deosebită, conferită, în primul rînd, de larga ei aplicabilitate, de multitudinea utilizării datelor ei, de marea ei contribuție la cunoașterea ca știință fundamentală a naturii.

În cuvîntarea de salut la cel de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială „Chimie și progres" de la București, din 7 septembrie 1970, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R. arăta: „Într-adevăr, chimia — această ramură modernă a activității științifice — pe lîngă însemnătatea sa deosebită pentru aprofundarea cercetării fundamentale, a cunoașterii teoretice, are un rol de prim rang în perfecționarea forțelor de producție și accelerarea progresului tehnic în industrie, agricultură și alte domenii de activitate, în sporirea și diversificarea creației de bunuri materiale necesare societății. Este știut că în zilele noastre, de amplă revoluție tehnico-științifică, care modifică în mod vertiginos condițiile creației materiale și amplifică într-o proporție nebănuită posibilitățile de valorificare a resurselor naturii în folosul omului, făurirea și dezvoltarea unei economii moderne, asigurarea progresului și prosperității generale a societății depind într-o măsură hotărîtoare de dezvoltarea potențialului științific al fiecărei țări, de eficiența și operativitatea cu care sînt promovate în activitatea practică noile cuceriri ale științei și tehnicii. În cadrul științelor, chimia ocupă o poziție deosebită, conferită în primul rînd de larga ei aplicabilitate, de multitudinea utilizării datelor ei. *

Știința și tehnologia chimică stau la baza acestei ramuri moderne a ingineriei chimice, fără de care nu ar fi fost cu putință să se construiască marile instalații chimice care să răspundă procesului de industrializare rapidă, dezvoltării unei economii eficiente.

Între ramurile fundamentale ale științelor naturii — fizica, chimia, biologia — există legături foarte strînse. Aceste științe fundamentale se influențează reciproc în dezvoltarea lor, determină progresul descoperirilor teoretice din fiecare ramură în parte, și aceasta influențează progresul și teoria cunoașterii în ansamblul științelor, în tehnica și practica producției. Astfel, chimia macromoleculară apare ca o specializare a chimiei organice, dar și ca o confluență a chimiei cu fizica și cu matematica. Pe de altă parte, producția industrială de polimeri implică progresul tehnicii în fizică, automatizare etc.

Mai mult poate decît oricare altă ramură industrială, producția chimică reclamă intervenția gîndirii științifice creatoare în toate etapele desfășurării ei. Marile instalații din industria petrolieră, petrochimică, organică, anorganică etc. sînt concepute și realizate pe baza cuceririlor din fizică și chimie, schema și principiile lor de funcționare fiind identice cu cele studiate de oamenii de știință în laborator sau pe modele de proporții reduse.

Legătura dintre chimie și biologie este foarte strînsă, indisolubilă. Disciplinele noi ale biologiei, cum sînt biochimia și biologia moleculară, au deschis căile dezlegării multor taine din procesele vieții, ale eredității. În același timp, dezvoltarea microbiologiei și a ingineriei genetice pune probleme deosebite de biostructuri moleculare. Apariția pe scară largă a biotehnologiilor, a utilizării microorganismelor în producția industrială, deschide căi noi de valorificare în domeniile chimiei organice și biosintezelor.

Dacă în trecut dezvoltarea industriei a fost determinată, în majoritatea cazurilor, de perfecționarea tehnicii, în general, și a tehnicii de producție, în special, în prezent știința teoretică începe să determine în măsură tot mai mare apariția unor ramuri noi ale industriei, precum și reorganizarea unor ramuri tradiționale vechi. În industria chimică actuală este de neconceput o îmbunătățire apreciabilă a producției pe cale exclusiv empirică, fără ca schimbările de natură tehnologică să nu se întemeieze pe principiile și legile descoperite de știința chimică și fizica modernă.

Albert Szent-Gyorgyi, deținător al premiului Nobel pentru descoperirea vitaminei „C", a dat o foarte inspirată definiție a cercetării științifice: „A cerceta înseamnă a vedea ce au văzut toți și a observa ce încă nimeni n-a observat".

În cele ce urmează se prezintă cîteva dintre descoperirile importante care au avut loc în știința și tehnica chimică în ultimele decenii și care au relevat numeroase posibilități de aplicare în practica producției industriale.

Triumful teoriei atomice la începutul secolului al XX-lea a contribuit la dezvoltarea chimiei moleculare și macromoleculare, a stereochimiei, care au contribuit la realizarea unor produse necesare dezvoltării economiei moderne, au pus bazele teoretice ale ingineriei chimice.

Teoriile moderne din fizică, teoria cuantică și teoria relativității au contribuit la clarificarea problemelor din domeniul microstructurii materiei. Chimia cuantică are o mare contribuție în descifrarea structurilor atomice și moleculare. Cunoașterea proprietăților și structurii atomilor și moleculelor constituie fundamentul teoretic al proceselor tehnologice în producția chimică modernă. Descoperirea recentă a orbitalilor atomici și orbitalilor moleculari au pus bazele cunoașterii reactivității chimice.

Realizările din domeniul tehnicii, îndeosebi perfecționarea aparaturii utilizată azi în laboratoare, au creat o bază largă pentru cercetarea științifică și pentru aplicații în producția industrială. Metodele spectroscopice, cum sînt spectroscopia de masă, rezonanța magnetică nucleară și rezonanța para-

* Nicolae Ceaușescu: „România pe drumul construirii societății socialiste multilateral dezvoltate", **5**, Ed. politică, București 1979, p. 85—86.

magnetică electronică, sînt larg utilizate pentru caracterizarea structurii moleculare.

Descoperirea fenomenelor de policondensare și polimerizare, a capacității moleculelor cu grupe funcționale de a se uni între ele, în anumite condiții de temperatură, presiune și mediu de reacție, pentru a forma lanțuri macromoleculare a deschis un nou capitol în știința și tehnica chimică, acela al compușilor sintetici macromoleculari. Stereochimia, care permite o vedere în spațiu a structurilor moleculare și macromoleculare, asigură mari posibilități în realizarea unor materiale inexistente în natură, materiale sintetice.

O mare cucerire a chimiei macromoleculare constă în elaborarea procedeelor de sinteză stereospecifică, care dau posibilitatea obținerii polimerilor cu structură regulată. Cunoașterea și însușirea modului în care decurg polimerizările stereospecifice, noile concepții de care dispune astăzi chimia macromoleculară, au adus o contribuție însemnată la realizarea bloc-polimerilor — bloc-stereoregulați, cu proprietăți diferite de cele ale produselor corespunzătoare cu regularități sterice omogene.

Cataliza, unul dintre domeniile cele mai importante ale chimiei și ingineriei chimice, a dobîndit o atît de mare importanță pe plan tematic și, mai ales, pe plan industrial, încît a devenit un factor dominant și director în dezvoltarea industriei chimice. Dovada o constituie faptul că pe plan mondial circa 80% din produsele industriei chimice se obțin prin procedee catalitice și circa 90% din tehnologiile de dată recentă aplicate în industria chimică au la bază procedee catalitice.

Dezvoltarea fără precedent a catalizei în perioada care a urmat anului 1940 se datorește dezvoltării rapide a producției de prelucrare a țițeiului în carburanți și materii prime petrochimice, a chimiei macromoleculelor și polimerilor, aplicării procedeelor de cracare pentru obținerea de aromate, materie primă pentru industria petrochimică, și acumulării unei bogate experiențe în domeniul sintezei organice. Din cele trei mari subdiviziuni ale catalizei: eterogenă, omogenă și enzimatică, circa 70% din numărul procedeelor aplicate astăzi în industria chimică și petrochimică sînt de natură eterogenă. Deși se prevede o dezvoltare a catalizei omogene, este probabil ca într-un viitor destul de apropiat să asistăm și la aplicațiile industriale ale catalizei enzimatice. Pe de altă parte, cercetările referitoare la activitatea și selectivitatea compușilor metalo-organici, a combinațiilor complexe și a enzimelor, urmează să ducă la apariția unor procedee de cataliză omogenă, chiar și în cazul tehnologiilor din chimia grea. Perfecționarea procedeelor de cataliză eterogenă prin fixarea pe suport polimer sau anorganic a combinațiilor complexe cu activitate și selectivitate remarcabile în cataliza omogenă conține o nouă cale de dezvoltare a tehnologiilor. În sfîrșit, aplicarea în industrie a proceselor de cataliză enzimatică în care transformările sînt produse de cantități infime de substanțe, cu o economie de energie pe care natura a dozat-o la maximum, va constitui, fără îndoială, un pas important pentru a se obține mari eficiențe economice, permițînd în același timp răspîndirea proceselor catalitice în fabricația unor produse cu structuri organice complexe pînă la biostructuri.

Am ajuns pe această cale la evidențierea unui alt aspect, deosebit de important, ridicat de dezvoltarea în ritm accelerat a industriei chimice.

Industria chimică nu este numai principalul producător de materii prime și de intermediari pentru celelalte ramuri ale activității economice, dar în același timp ea este unul dintre marii consumatori de energii primare. Acest motiv determină o atenție și o preocupare deosebite în strategia dezvoltării viitoare a acestei ramuri industriale.

Actualmente, problemele energiei primare au devenit o preocupare generală și presantă ca urmare a crizei energetice cu care este confruntată întreaga omenire și care se manifestă atît sub forma unei considerabile creșteri a prețurilor la țiței și derivate, a unei neacoperiri fizice a cererii pe piața mondială, cît și sub forma amenințării cu epuizarea resurselor. Pentru marea majoritate a statelor lumii, organizarea unor acțiuni imediate și de lungă durată în domeniul energiilor primare constituie condiția esențială a progresului industrial și economic, în ultimii ani apărînd noi principii, unanim acceptate, privind necesitatea diversificării surselor de energii primare și a tehnologiilor de utilizare.

De la izbucnirea crizei petrolului în 1973, s-a dezlănțuit o mare competiție în utilizarea hidrocarburilor naturale, între combustibili și carburanți, pe de o parte, și petrochimie, pe de altă parte. Se pare că există astăzi o părere unanimă că prioritatea utilizării țițeiului și gazelor naturale trebuie dată în petrochimie.

Știința și tehnologia chimică vor contribui pe plan mondial la fundamentarea chimizării țițeiului și a gazelor naturale, a hidrocarburilor din resursele naturale, prin diversificarea producției și mărirea gradului de prelucrare a produselor care se obțin, astfel încît să se realizeze randamente maxime în direcția valorificării elementelor primare, hidrogenul și carbonul. Produsele de sinteză organică ce se obțin pe această cale, reprezentînd o gamă variată de amine, baze piridinice, rășini, medicamente, biostimulatori, pesticide, coloranți, derivați vinilici, polimeri și copolimeri, elastomeri și fibre sintetice, au o mare valoare de schimb și fabricarea lor conduce la creșteri valorice considerabile pe unitatea de energie primară consumată.

În deceniile '50—'70 s-a produs o mare revoluție tehnologică în prelucrarea țițeiului, prin trecerea de la valorificarea pe fracțiuni la valorificarea componenților chimici din compoziția țițeiului și a fracțiunilor de distilare. Acest rol a revenit petrochimiei, care a trecut la valorificarea olefinelor și aromatelor, pe fiecare component separat, ridicînd astfel gradul de valorificare și eficiența economică a prelucrării.

În același timp, s-a trecut la valorificarea chimică a țițeiurilor grele, uleiurilor de șisturi și nisipurilor bituminoase prin procese catalitice în măsură să realizeze cracarea componentelor grele în componente ușoare.

Deși în viitor se va acorda o mare prioritate utilizării țițeiului pentru petrochimie, ținînd seamă

de caracterul limitat al resurselor de țiței, este necesar de acum să se asigure alte resurse naturale pentru această valoroasă producție. Dacă principalii consumatori de combustibili energetici și industriali vor trece pe alte resurse, iar pentru o perioadă mai îndelungată transporturile vor continua să consume carburanți petrolieri, în final petrochimia va rămîne principalul consumator al resurselor petroliere. Pentru trecerea pe alte resurse pentru industria chimică organică, trebuie să se țină seamă de faptul că pentru dezvoltarea materialelor sintetice de masă este necesară dezvoltarea rapidă a acestei ramuri. De aceea, chimia organică și petrochimică trec masiv pe utilizarea cărbunilor.

Gazificarea, lichefierea și hidrogenarea cărbunilor constituie obiectul unor vaste cercetări științifice tehnologice, în vederea obținerii materiilor prime pentru industria organică, îndeosebi a produselor care se realizează pe cale petrochimică, destinate obținerii materialelor sintetice, cum sînt: materialele plastice și rășinile sintetice, firele și fibrele chimice, cauciucurile sintetice, care au intrat adînc în viața de toate zilele a oamenilor și fără de care nu ar fi de conceput creșterea nivelului de trai și al civilizației.

Gazificarea combustibililor solizi energetici sub presiune și la presiune normală, la suprafață și în subteran constituie obiectul unor vaste cercetări științifice și experimentări industriale, Gazificarea, în general, sub presiune, în special, a luat un avînt considerabil. Pe plan mondial sînt în fază de proiectare instalații cu o capacitate de 7 mil. m^3 gaz sintetic/zi.

Chimia gazelor de sinteză are mari perspective de dezvoltare, ținînd seamă de numeroasele surse naturale din care acestea se pot obține, cum sînt: gazele naturale, țițeiurile grele, cărbunii, inclusiv lignitul și turba, iar pentru alcoolii inferiori, biomasa agricolă, silvică și acvatică.

Chimia metanolului a realizat deja tehnologiile pentru obținerea olefinelor și aromatelor, a benzinei cu cifră octanică superioară, folosind drept catalizator zeoliții sintetici. Primele mari instalații industriale vor intra în funcțiune încă în acest deceniu.

Trebuie să se țină seamă de faptul că țițeiul, gazele naturale și cărbunii sînt surse epuizabile în timp, de aceea este necesar a se trece la cercetarea utilizării unor surse inepuizabile ca bază de materie primă pentru industria chimică, chiar dacă acestea vor putea fi utilizate în proporție de masă către sfîrșitul mileniului, cînd tehnologiile vor fi pe deplin eficiente.

În acest context, energia solară este considerată ca singura sursă fundamentală principală inepuizabilă și care poate contribui cu o pondere majoră atît la echilibrarea balanței energetice mondiale, cît și ca resursă pentru industria chimică. Folosirea acestui potențial într-o perspectivă apropiată a generat optimism și angajarea în efortul de perfecționare a tehnologiilor de captare și de prelucrare a acestei prețioase surse de energie. Biomasa reprezintă cel mai simplu mijloc de captare a energiei solare prin procesul de fotosinteză naturală, prin care energia solară captată de plante se transpune în energie chimică potențială, de o deosebită importanță economică. Pe această cale se obțin substanțe vitale pentru omenire: glucide, lipide, proteine, vitamine, celuloză, coloranți etc. din substanțe anorganice simple (CO_2 și apă) care practic sînt considerate surse inepuizabile, ținînd seamă că în natură acestea au un circuit de permanentă regenerare.

Știința și industria chimică vor participa în viitor atît la sporirea producției de biomasă, cît și, în special, la valorificarea superioară a acestei valoroase surse de energie și de materii prime, în următoarele direcții principale:

— creșterea producției de biomasă agricolă, silvică și acvatică, atît prin utilizarea mijloacelor de inginerie genetică, cît și prin creșterea randamentului de utilizare a radiației solare în procesele de fotosinteză naturală;

— valorificarea biomasei în scopuri energetice și tehnologice, prin procese de lichefiere și gazificare;

— utilizarea biomasei ca sursă complexă de materii prime pentru industria chimică, prin procesele biotehnologice.

Trebuie remarcat faptul că tehnologiile de valorificare a biomasei au fost dezvoltate la nivel industrial în unele țări ale globului, iar produsele primare obținute prin chimizarea biomasei constituie materii prime de bază sigure pentru industriile chimică și petrochimică, și pentru carburanți etc.

Trecerea la utilizarea în producția industrială a microorganismelor s-a făcut din epocile îndepărtate ale civilizației umane. Folosirea lor pe scară largă pentru producția proteinelor, aminoacizilor, antibioticelor, vitaminelor s-a realizat în ultimile decenii (din 1940, odată cu trecerea la producția industrială a penicilinei). Cercetările științifice și ingineria tehnologică deschid largi perspective pentru utilizarea macroorganismelor în marea producție chimică și biochimică.

Un alt obiectiv principal al chimiei actuale constă în valorificarea uriașelor rezerve de hidrogen și oxigen din apă. Se vor amplifica cercetările pentru

elaborarea de soluții tehnice, în vederea obținerii hidrogenului din apă și al stocării lui în vederea utilizării. Tehnologiile de obținere a hidrogenului din apă prin procedee termocatalitice sau prin procedee fotochimice, fotoliza și fotocataliza, constituie o problemă deosebit de importantă atît pentru industria energetică de bază, cît și pentru industria chimică, un rol hotărîtor în rezolvarea acesteia revenindu-i cercetării. Elaborarea unor noi procedee pentru producerea industrială a hidrogenului din gaze reziduale și reziduuri petroliere grele, prin oxidare parțială și fracționare biogenetică, procese termocatalitice ș.a., va aduce un aport substanțial în balanța energetică mondială, în perioada imediat următoare. În perspectivă, producția hidrogenului din apă rămîne sursa inepuizabilă de combustibili, carburanți și materie primă pentru industria chimică organică. Avînd la dispoziție în natură elementele de bază C, H, O, N, cercetarea științifică și ingineria tehnologică din chimie vor fi în măsură să producă atît cît îi este necesar omenirii pentru o viață civilizată.

În ceea ce privește chimia anorganică și metalele, prin reducerea consumurilor și descoperirea unor înlocuitori, recuperarea și refolosirea metalelor se pot asigura pe o perioadă îndelungată nevoile omenirii. Pentru perspectiva îndelungată, cercetarea științifică și ingineria tehnologică trebuie să găsească procedee de fisiune și fuziune atomică în măsură să devină, pe lîngă o importantă sursă energetică, și o sursă inepuizabilă de metale, inepuizabilă, deoarece materia nu dispare, ea se transformă și în natură și în industrie.

O asemenea misiune nu o are numai cercetarea fundamentală, deși în asemenea domenii aceasta joacă un rol hotărîtor, ci și experimentările în marele laboratoare dotate cu gigantice acceleratoare de particule și realizarea unor instalații de mare rafinament tehnic pentru executarea fuziunii controlate, în măsură să deschidă căile pentru utilizarea industrială a unor asemenea tehnologii.

Programele de dezvoltare a cercetării și industriei chimice din țara noastră sînt orientate spre elaborarea unor tehnologii care să asigure dezvoltarea continuă a economiei naționale și eliminarea efectelor posibile provocate de epuizarea surselor naturale interne și pe plan mondial. Aceasta se va realiza prin mărirea eficienței de prelucrare a resurselor de energii primare și materii prime, dezvoltarea potențialului tehnologic pentru valorificarea surselor secundare de materii prime și recuperarea deșeurilor, precum și a unor tehnologii pentru fabricarea produselor de substituție din cărbuni și materii prime regenerabile și din materii prime anorganice cu resurse practic nelimitate. Din acest punct de vedere, unitățile industriei chimice sînt și vor fi omniprezente pe teritoriul țării, ca furnizoare de produse pentru numeroase ramuri ale economiei.

Planul de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică al chimiei cuprinde teme și obiective care răspund atît sarcinilor de dezvoltare proprie a industriei chimice, cît și celor pentru realizarea cerințelor celorlalte ramuri ale economiei naționale. Obiectivul de perspectivă al dezvoltării industriei chimice în România este satisfacerea cu prioritate a nevoilor de materii prime și produse chimice ale economiei naționale, destinîndu-se consumului intern cel puțin 60—80% din producția chimică, ținînd seamă de rolul ei de furnizor de produse pentru alte industrii.

La dinamismul industriei chimice, la diversificarea producției sale, contribuie într-o mare măsură propria concepție științifică, activitatea desfășurată în puternice institute și centre de cercetare, proiectare și inginerie tehnologică, organizarea științifică, unitară, a cercetării și proiectării, legarea strînsă a acestora de producția industrială, pe de o parte, de învățămîntul superior și activitatea științifică pe de altă parte. Tehnologiile moderne elaborate de specialiștii acestor institute stau la baza producției în marile unități chimice din țara noastră și sînt apreciate pentru înalta lor valoare pe plan mondial.

Legătura dintre cercetarea științifică și dezvoltarea tehnologică cu învățămîntul superior și producția industrială s-a realizat la noi în țară prin organizarea Institutului central de chimie, care coordonează întreaga activitate de cercetare, experimentare, proiectare, realizare industrială, punere în funcțiune și atingerea parametrilor proiectați, precum și modernizarea continuă a instalațiilor în producție. Această concepție modernă a fost realizată sub îndrumarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu și s-a generalizat în toate ramurile industriale.

Rolul științei și al ingineriei chimice în viitor constă în adaptarea posibilităților de a realiza materii prime și materiale pentru toate ramurile economiei moderne, produse cu înalt grad de utilizare în industrie și în agricultură, pentru sănătatea oamenilor și mijloace tehnice moderne din domeniul culturii.

În domeniul cunoașterii, chimia va continua să participe activ la dezlegarea multor taine ale Terrei și Universului, ale vieții.

Acesta este rolul științei și ingineriei chimice în procesul dezvoltării societății, contribuția lor de seamă la atingerea unor niveluri înalte de civilizație.

VALERIU ŞUNEL
MARIA APOSTOLESCU
CONSTANTIN BUDEANU
DUMITRU DĂNEŢ

Noi derivaţi ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic cu potenţială activitate antitumorală

547.583.5:615.7

În scopul obţinerii de noi substanţe cu posibilă acţiune antitumorală, funcţionînd ca antimetaboliţi, s-au sintetizat esteri la grupa α- şi β- carboxilică a acidului N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic prin tratare cu o serie de alcooli monovalenţi. Aceştia au fost trecuţi în compuşi di-(β-hidroxietil)-aminici corespunzători, prin condensare cu oxidul de etilen, în mediu de acid acetic diluat.

In order to obtain new compounds with potential antitumoural activity acting as antimetabolite esters with the α- and β-carboxylic group of the N-(p-aminobenzoyl)-L-asparagic acid were synthesized by the reaction with several monovalent alcohols. These esters were converted into the coresponding di-(β-hydroxyethyl)-aminic compounds by condensation with ethylene oxide in diluted acetic acid medium.

С целью получения новых соединений антиопухолевого действия, со свойствами антиметаболитов, были синтетизированы эфиры у α- и -карбоннильной группы N-(п-аминобенобензоил)-L-аспарагиновой кислоты обработкой рядом моноатомных спиртов. Промежуточные соединения были переведены в соответствующие ди-(β-гидроксиэтил)-аминные производные конденсацией с этиленоксидом в среде разбавленной уксусной кислоты.

Tendinţa actuală în chimioterapia tumorilor maligne se caracterizează prin folosirea cu precădere a antimetaboliţilor, produse sintetice care, din punct de vedere chimic, sînt analogi, iar, biologic, sînt antagonişti ai unor produse metabolice ce intervin în sinteza proteinelor naturale. După cum este cunoscut, printre substanţele care inhibă creşterea tumorilor maligne se numără şi unii antagonişti ai acizilor aminici. Mulţi cercetători au sintetizat o serie de derivaţi ai α-aminoacizilor, constatînd pentru unii dintre ei o activitate citostatică, exercitată prin efectul antagonist al acidului aminic sau al dipeptilului respectiv [1—15]. Ţinînd cont de aceste rezultate, au fost sintetizaţi noi derivaţi ai acidului *L*-asparagic, cu posibilă activitate biologică. Autorii s-au fixat asupra acidului *L*-asparagic, deoarece acesta joacă un rol important în reacţiile de transaminare şi transesterificare, stabilind astfel legătura între metabolismul proteinelor şi al hidraţilor de carbon [16]. Pe de altă parte, acidul *L*-asparagic, deşi face parte dintre aminoacizii care se formează în organism, joacă un rol important, în special, în reglarea conţinutului de amoniac, prin participarea sa la ciclul ureei. Acidul *L*-asparagic este un omolog al acidului *L*-glutamic. Derivatul *p*-aminobenzoilat al acidului glutamic este o componentă a acidului folic, care îndeplineşte multiple funcţiuni în diferite metabolisme [17]. Din aceste considerente se poate presupune că acidul *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic ar putea exercita rolul de antagonist al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-glutamic în procesele canceroase. Acidul *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic posedă două grupări carboxilice şi una aminică, deci, trei centre importante de reacţie, care, deşi măresc dificultăţile operaţiilor de sinteză, oferă totuşi posibilităţi mai largi de reacţie.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL, dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Medic primar DUMITRU DĂNEŢ, Clinica de oncologie — Iaşi.

Partea experimentală

Acidul N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic (I)

A fost obţinut prin reducerea acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic cu sulfură de amoniu [18].

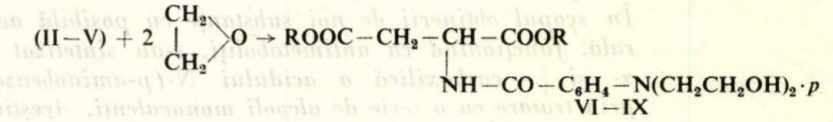
Sinteza N-(p-aminobenzoil)-L-aspartaţilor (II—V)

Într-un balon de 250 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator mecanic şi un termometru, se introduc 0,035 moli acid N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic şi 1,5 moli alcool, saturat în prealabil la 0°C cu acid clorhidric gazos. Conţinutul balonului se încălzeşte pe baie de apă timp de 48 ore, la temperatura de 40—45°C, sub agitare continuă. În timpul încălzirii, amestecul de reacţie se transformă într-o soluţie omogenă. Excesul de acid clorhidric şi de alcool a fost îndepărtat prin distilare la presiune redusă şi la temperatura de 60—65°C. Reziduul se diluează cu apă pînă la un volum de 300 ml şi, apoi, se neutralizează cu o soluţie con-

centrată de amoniac, pînă la pH = 8, cînd esterii (II—V) ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic precipită cantitativ. Se filtrează la vid, se spală cu apă şi se usucă. După recristalizare din alcool etilic şi decolorare cu cărbune, se obţin cristale albe, cu puncte de topire fixe. Randamentul 58—75%.

Sinteza N-p-[di-(β-hidroxietil)-amino]-benzoil-L-aspartaţilor (VI—IX)

Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, se prepară o suspensie din 0,014 moli N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartat (II—V), 100 ml apă distilată şi 80 ml acid acetic glacial, la care se adaugă 15 ml etilenoxid. Amestecul se menţine timp de 24 ore la temperatura camerei, sub agitare continuă, după care se neutralizează cu bicarbonat de sodiu. Produsul uleios format se extrage cu 50 ml acetat de etil şi se spală de mai multe ori cu apă distilată, într-o pîlnie de separare. Acetatul de etil decantat se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează şi apoi se distilă la presiune scăzută şi la o temperatură de 40—45°C, pînă la un volum de 10—15 ml. Prin răcire, acesta separă o masă vîscoasă, care, prin recristalizare dintr-un amestec de benzen şi eter de petrol (1:1), se transformă în produse solide, incolore, cu puncte de topire fixe. Randamentul este de 56—63,7% faţă de N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartaţii (II—V) utilizaţi.

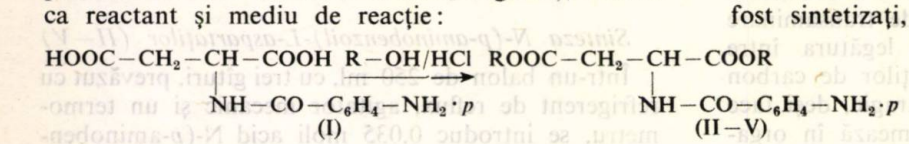


(VI) R = $-(CH_2)_3-CH_3$; (VII) R = $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$;
(VIII) R = $-(CH_2)_2CH_3$; (IX) R = $-CH(CH_3)_2$.

Rezultate şi discuţii

Pentru a se obţine compuşi care să prezinte caracteristici structurale de interes biologic, s-a considerat interesantă sinteza unor derivaţi atît la grupele carboxilice, cît şi la gruparea aminică a acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic. Astfel, prin tratarea acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (I), obţinut conform indicaţiilor din literatură [18], cu alcoolii monovalenţi: *n*-butilic, *i*-butilic, *n*-propilic şi *i*-propilic, s-au obţinut α,β-diesterii corespunzători: N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de di-*n*-butil (II), N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de di-*iz*obutil (III), N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de di-*n*-propil (IV) şi N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de di-izopropil (V).

Esterificarea a fost realizată în toate cazurile prin încălzirea substratului cu alcool (saturat în prealabil la 0°C cu acid clorhidric gazos), folosit ca reactant şi mediu de reacţie:



(I) (II—V)

(II) R = $-(CH_2)_3-CH_3$; (III) R = $-CH(CH_3)-CH_2CH_3$;
(IV) R = $-(CH_2)_2-CH_3$; (V) R = $-CH(CH_3)_2$.

Deoarece compuşii (II—V) nu au o solubilitate satisfăcătoare, ceea ce produce dificultăţi în administrarea ca antimetaboliţi, s-a încercat să se transforme grupa amino în grupă di-(β-hidroxietil)-aminică, în ideea că produsele obţinute ar fi superioare din acest punct de vedere. În acest sens, s-a realizat condensarea dintre esterii (II—V) cu etilenoxid, în mediu de acid acetic diluat, după unul dintre procedeele cunoscute în literatură pentru astfel de reacţii [11, 19—21]. Metoda a condus la o serie de produse di-(β-hidroxietil)-aminice, cu suport format din esteri ai acidului N-(-*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic, avînd structurile: N-*p*-[di-(β-hidroxietil)-amino]-benzoil-*L*-aspartatul de di-*n*-butil (VI), N-*p*-[di-(β-hidroxietil)-amino]-benzoil-*L*-aspartatul de di-izobutil (VII), N-*p*-[di-(β-hidroxietil)-amino]-benzoil-*L*-aspartatul de di-*n*-propil (VIII) şi N-*p*-[di(β-hidroxietil)-amino]-benzoil-*L*-aspartatul de di-izopropil (IX):

(VI) R = $-(CH_2)_3-CH_3$; (VII) R = $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$;
(VIII) R = $-(CH_2)_2CH_3$; (IX) R = $-CH(CH_3)_2$.

Structura noilor compuşi obţinuţi (II—IX) a fost determinată pe baza analizelor elementare şi prin analiză spectrală în IR.

Rezultatele analizei elementare sînt trecute în tabelul 1. Spectrele în infraroşu au fost înregistrate cu un spectru fotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate [22] sînt prezentate în tabelul 2.

Spectrele în IR prezintă, la 3390—3450 cm^{-1}, benzi caracteristice pentru gruparea — NH asociată. De asemenea, se observă în toate spectrele benzi intense la 1730—1745 cm^{-1}, proprii grupării carbonil esterice, iar în domeniul 790—865 cm^{-1}, benzi ce corespund nucleului benzenic *p*-disubstituit. În spectrele înregistrate pentru compuşii (VI—IX) apar suplimentar benzi la 1070—1075 cm^{-1}, atribuite grupării —OH asociată. Pentru legătura C—N terţ, se evidenţiază un maxim de absorbţie în jur de 1300 cm^{-1}, iar pentru C=O amidic, benzi de absorbţie la 1620—1660 cm^{-1}.

Derivaţii (II—IX) prezentaţi în lucrare au fost sintetizaţi cu scopul de a li se studia proprietăţile de antimetaboliţi, făcînd posibil, astfel, un studiu asupra relaţiei dintre structura chimică şi activitatea antitumorală.

Concluzii

Folosind acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic, au fost sintetizaţi, α,β-diesterii corespunzători (II—V), prin tratare cu o serie de alcooli monovalenţi, saturaţi în prealabil cu acid clorhidric gazos, la 0°C. Prin transformarea grupei aminice din molecula esterilor (II—V) în grupă di-(β-hidroxiletil)-aminică, au fost obţinuţi alţi derivaţi (VI—IX) cu suport format din esteri ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic, prezentînd, de asemenea, caracteristici structurale de interes biologic.

Structura compuşilor sintetizaţi a fost confirmată prin determinări cantitative ale elementelor şi prin studiul spectrelor în IR, identificîndu-se benzile de

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUȘILOR (II—IX)

Compus	Formula moleculară	C, %		H, %		N, %		Temperatura de topire, °C	Randament, %
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
II	$C_{19}H_{28}N_2O_5$	62,63	62,94	7,69	7,83	7,69	7,90	147—148	75,52
III	$C_{19}H_{28}N_2O_5$	62,63	63,01	7,69	8,05	7,69	7,82	151—152	75,24
IV	$C_{17}H_{24}N_2O_5$	60,71	61,04	7,14	7,56	8,63	9,02	169—170	61,43
V	$C_{17}H_{24}N_2O_5$	60,71	61,16	7,14	7,60	8,63	8,96	174—176	58,18
VI	$C_{23}H_{37}N_2O_7$	61,92	62,09	8,16	8,37	6,18	6,60	97—99	63,70
VII	$C_{23}H_{37}N_2O_7$	61,92	62,11	8,16	8,55	6,18	6,38	102—104	62,97
VIII	$C_{21}H_{33}N_2O_7$	59,29	59,77	7,76	8,12	6,58	6,75	109—111	57,23
IX	$C_{21}H_{33}N_2O_7$	59,29	59,76	7,76	7,88	6,58	6,79	114—115	56,44

Tabelul 2

VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN IR (cm^{-1}) ALE COMPUȘILOR (II—IX)

Compus	νN—H	νC=O (ester)	νC=O (amidic)	νC—O—C	νC—N (terț)	νC—OH	νC—H (aromatic)	νC—H
II	3360 3400	1740	1635	1190	—	—	790	1175 1200
III	3320 3400	1740	1635	1220 1350	—	—	795 812	1170 1200
IV	3350	1735	1648	1160 1190	—	—	810 830	1200
V	3330 3450	1740	1648	1190 1230	—	—	812	1105 1150
VI	3368 3460	1732	1620	1162 1190	1300	1070	865	1100 1140
VII	3290	1740	1625	1070 1190	1270 1315	1074	825	1170 1200
VIII	3300 3420	1745	1648	1080 1090	1280 1300	1075	850	1170 1200
IX	3375 3460	1745	1648	1070 1080	1300	1075	840 855	1150 1175

absorbție caracteristice atît pentru grupele funcționale, cît și pentru unele vibrații de valență.

Bibliografie

1. ROSS, C., WARWICK, G. P. și ROBERTS, J., J. Chem. Soc., **1955**, p. 3110.
2. ALEXEEVA, L. V., PUȘKAREVA, Z. V. și DIULDINA, S. N., Zhur. Obshei Kim., **33**, 1963, p. 3145.
3. ELDERFIELD, R. C. și LIAO, T. K., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4996.
4. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. St. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, S.I.C, **16**, 1970, p. 87.
5. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. medico-chirurgicală, Iași, **77**, 1973, p. 817.
6. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **17**, 1971, p. 207.
7. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **18**, 1972, p. 169.
8. BUDEANU, C. H., și ȘUNEL, V., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **20**, 1974, p. 207.
9. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., Bull. I.P.I., S. II. c, **21**, 1975, p. 71.
10. NĂSTASĂ, V., ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., RUSAN, M. și DRAGOMIR, B., Rev. medico-chirurgicală, Iași, **81**, 1977, p. 463.
11. ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M. Bull. I.P.I., S.II.c, **25**, 1979, p. 85.
12. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M., Bull. I.P.I., S.II.c, **25**, 1979, p. 73.
13. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IORGA, T. și CECAL, A., Rev. farmacia, București, **28**, 1980, p. 1.
14. BUDEANU, C. H., IVAS, E. și ȘUNEL, V., Rev. de chimie, **32**, 5, 1981, p. 454.
15. BUDEANU, C. H., IVAS, E. și ȘUNEL, V., Bull. I.P.I., S.II.c, **27**, 1981, p. 71.
16. ADAMSON, R. H. și FABRO, S., Chem. Abstr., **70**, 1969, 10062-f.
17. LARIONOV, F. L., „Derivații acidului folic", Ed. medicală, București, 1963.
18. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **15**, 1969, p. 67.
19. * * * Brevet englez, 750155,15 iun. 1956, Chem. Abstr., **51**, 1957, 1274-h.
20. FERRARI, G., Chem. Zbl., 1958, p. 1561.
21. BUDEANU, C. H. și DRUȚĂ, I., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **8**, 1962, p. 225.
22. AVRAM, M. și MATEESCU, C. D., „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 15.II.1982

METODIU RĂILEANU

Nitrarea selectivă a fenotiazinei

C.Z. 547.869'; 66.095.81

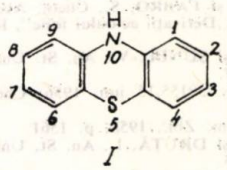
În prezenta lucrare s-a realizat o nitrare selectivă a fenotiazinei, obținîndu-se în stare pură, direct din sinteză 3-nitro-, 3,7-dinitro-, 1,3,7-trinitro- și 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidul. Nitrofenotiazinsulfoxizii obținuți au fost caracterizați cromatografic și spectral. Au fost sintetizate două substanțe noi : 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxidul și 1,3,7-trinitrofenotiazin-5,5-dioxidul.

A selective nitration of phenothiazine was performed, and 3-nitro-, 3,7-dinitro-, 1,3,7-trinitro- and 1,3,7,9-tetranitrophenothiazine-5-oxide was directly obtained by synthesis. The nitrophenothiazinic sulphoxides obtained were chromatographically and spectrographically characterized. Two new substances were synthetized: 1,3,7-trinitrophenothiazine-5-oxide and 1,3,7-trinitrophenothiazine-5,5-dioxide.

В настоящей работе описывается селективное нитрование фенотиазина с получением в чистом виде, непосредственно из синтеза, 3-нитро-, 3,7-динитро-, 1,3,7-тринитро и 1,3,7,9-тетранитрофенотиазин-5-оксидов. Полученные нитрофенотиазинсульфоксиды были охарактеризованы хроматографически и спектрально. Было синтезировано два новые соединения: 1,3,7-тринитрофенотиазин-5-оксид и 1,3,7-тринитрофенотиазин-5,5-диоксид.

Obținerea în stare pură a derivaților nitrați fenotiazinici prezintă o importanță deosebită, deoarece aceștia pot fi intermediari în sinteza unor amine, coloranți (violetul lui Lauth, albastrul de metilen)]1] și complecși cu transfer de sarcină [2, 3] sau pot fi utilizați în chimia analitică, la dozarea potasiului [4, 5], precum și în alte scopuri. Se cunosc și studii care se referă la transformarea nitrofenotiazin-5-oxizilor în radical-ioni [6, 7].

Conform datelor cunoscute în literatură, fenotiazina (I) formează prin nitrare directă următorii nitrofenotiazin-5-oxizi: 3-nitro-(II), 3,7-dinitro-(III) și 1, 3, 7, 9-tetranitrofenotiazin-5-oxidul (V) [1, 8, 9].



I

În cursul nitrării fenotiazinei (I), acidul azotic oxidează atomul de sulf pînă la sulfoxid, iar grupările nitro intră în pozițiile 3, 7, care sînt mai reactive, apoi în pozițiile 1, 9. Reactivitatea mai mare a pozițiilor 3, 7 în raport cu pozițiile 1, 9 rezultă, printre altele, din faptul că fenotiazina (I) se nitrează selectiv sub acțiunea acidului azotos în amestec cu acid acetic-cloroform, cu formare de 3,7-dinitrofenotiazină [9].

Din datele existente în literatură [1, 8] rezultă că nitrarea fenotiazinei (I) în cazul obținerii 3-nitro-(II) și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidului (III) în special, este dificilă. Într-adevăr, sinteza acestor compuși nu este întotdeauna reproductibilă, deoarece condițiile de nitrare sînt insuficient precizate, iar produsele de reacție incomplet caracterizate. Din această cauză, unii autori [10], pentru a obține mai ușor nitroderivați fenotiazinici puri, au recurs la nitrarea fenotiazin-5-oxidului.

În lucrare s-a efectuat o nitrare sistematică a fenotiazinei (I) pentru a obține selectiv nu numai nitroderivații fenotiazinici cunoscuți, ci și 1, 3, 7-trinitrofenotiazin-5-oxidul (IV), compus care în literatură încă nu este cunoscut. În plus, s-au urmărit, pentru prima dată, caracterizarea acestor compuși prin date cromatografice și spectrale, precum și posibilitatea separării lor din amestec.

În vederea obținerii selective a nitroderivaților fenotiazinici s-au variat trei factori: concentrația acidului azotic, temperatura și mediul de reacție. În cursul studiului de nitrare a fenotiazinei (I) s-a găsit că, în anumite condiții, acidul acetic glacial este un mediu de reacție excelent pentru a obține 3-nitro-(II) și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (III) în stare pură direct din sinteză, fără a recurge ulterior la recristalizare.

Dr. chim. METODIU RĂILEANU, Universitatea din Craiova. Facultatea de științe ale naturii.

Efectuînd nitrarea sistematică a fenotiazinei (I) în acid acetic, se constată mai întîi că, la o concentrație minimă a acidului azotic de 0,46%, la temperatura obișnuită, fenotiazina nu se nitrează, dar se oxidează cu viteză mare la atomul de sulf, formînd, cu randament de 55,55%, fenotiazin-5-oxid, un compus foarte important pentru chimia fenotiazinei [11]. Sensibilitatea fenotiazinei (I) la nitrare este atît de mare, încît la o concentrație de 0,93% acid azotic în acid acetic se formează, în cîteva minute, un amestec de fenotiazin-5-oxid și de 3-nitrofenotiazin-5-oxid (II).

La o concentrație a acidului azotic de 3,92% în acid acetic și la temperatura obișnuită depune din soluție, după 0,5 ore, 3-nitrofenotiazin-5-oxid (II) pur, cu un randament de 68,91%. Acest compus, cu punct de descompunere la 285°C, este mai pur decît compusul similar obținut de K e h r m a n n [8] și care are p.t. = 278°C. Obținerea 3-nitrofenotiazin-5-oxidului după Kehrmann este greu de reprodus, deoarece lipsesc unele date referitoare la nitrare.

La o concentrație a acidului azotic de 17% în acid acetic, la temperatura obișnuită, fenotiazina (I), după 20 min., formează 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxid (III), cu un randament de 57%; acest compus are punct de descompunere la 305°C și este mult mai pur decît același compus preparat de Kehrmann [8], care indică un început de descompunere la 260°C. Este important de menționat că Bernthsen [1], primul care a obținut 3-nitro-(II) și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (III), nu indică puncte de topire pentru acești compuși.

Prin nitrarea fenotiazinei (I) cu acid azotic 67% ($d = 1,40$), la 100°C, pe baia de apă, timp de o oră, rezultă 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxid (IV) pur, cu punct de descompunere la 250°C și cu randament de 73,94%. Această substanță nu se cunoaște în literatură; ea a fost transformată, prin oxidare cu perhidrol, la fierbere în acid acetic, în 1,3,7-trinitrofenotiazin-5,5-dioxid, cu p.t. la 270°C.

Prin nitrarea fenotiazinei (I), 3-nitro-(II), 3,7-dinitro-(III) și 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxidului (IV) cu acid azotic fumans ($d = 1,5$) pe baia de apă, timp de o oră, rezultă, cu randament aproape cantitativ, 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxid (V), cu p.t. la 359°C.

Puritatea compușilor obținuți prin nitrarea selectivă a fenotiazinei a fost verificată prin analiză, prin cromatografie pe hîrtie și pe cale spectrală.

Separarea și caracterizarea nitrofenotiazin-5-oxizilor

Dacă cei patru nitrofenotiazin-5-oxizi se găsesc în amestec, se poate realiza o primă separare cu amoniac apos 25%. Astfel, nitrosulfoxizii (IV) și (V), fiind suficient de acizi, se dizolvă ușor în amoniac, la fierbere, formînd sărurile corespunzătoare de amoniu, care, după filtrare, depun din soluție. Pe filtru rămîne un amestec din nitrosulfoxizii (II) și (III), care sînt acizi slabi și nu se dizolvă în amoniac.

Prin adăugare de acid acetic în filtratul amoniacal depun nitrofenotiazinsulfoxizii (IV) și (V), care pot fi separați prin recristalizare din acid acetic, deoarece nitrosulfoxidul (IV) se dizolvă de 4,25 ori mai ușor în acid acetic la fierbere, în raport cu nitrosulfoxidul (V).

De asemenea, nitrosulfoxidul (II) se dizolvă în acid acetic, la fierbere, de două ori mai ușor decît nitrosulfoxidul (III).

Caracterizarea cromatografică și spectrală a nitrofenotiazinsulfoxizilor este prezentată în tabelul 1.

Separarea cromatografică a fost efectuată pe hîrtie Schleicher Schüll 2043 b, în sistemul de solvenți: dimetilamină 33% — dioxan — alcool izopropilic — acetat de *n*-amil, în raportul 1 : 2 : 2 : 5 (în volume). În acest sistem de solvenți nitrofenotiazinsulfoxizii (III)—(V) formează săruri colorate cu dimetilamina, care este o bază de 30 de ori mai tare ca amoniacul; 3-nitrofenotiazin-5-oxidul (II), fiind foarte slab acid, nu ionizează în aceste condiții și migrează practic odată cu frontul solventului. Petele de pe cromatogramă sînt colorate în roșu-roz pentru nitrosulfoxidul (III), în portocaliu închis, pentru nitrosulfoxidul (IV) și în portocaliu deschis în cazul nitrosulfoxidului (V).

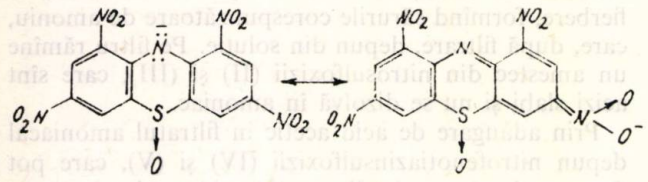
În tabelul 1 se observă că valorile R_f ale anionilor nitrosulfoxizilor (III)—(V) cresc odată cu numărul de grupări nitro din moleculă. Acest fenomen poate fi înțeles, dacă se examinează structura anionului mezomer (VI); în esență, anionii nitrofenotiazinsulfoxidici rezultați sînt reținuți pe hîrtia cromatografică prin legături de hidrogen formate cu grupările hidroxilice celulozice. Pe măsură ce crește numărul de

Tabelul 1

CARACTERIZAREA CROMATOGRAFICĂ ȘI SPECTRALĂ A NITROFENOTIAZIN-5-OXIZILOR

Substanța	Valori R_f × loc în sistemul de solvenți: dimetilamină 33% — dioxan-alcool izopropilic-acetat de *n*-amil (1 : 2 : 2 : 5 V/V/V/V)	Maxime de absorbție λ_{max}, în nm, în solvenți		
		acetat de etil	metiletilcetonă	dimetilformamidă
II	—	$\lambda_{max\ (1)} = 370$	$\lambda_{max\ (1)} = 375$	$\lambda_{max\ (1)} = 385$ $\lambda_{max\ (2)} = 535$
III	35	$\lambda_{max\ (1)} = 378$	$\lambda_{max\ (1)} = 385$	$\lambda_{max\ (1)} = 398$ $\lambda_{max\ (2)} = 530$
IV	56	$\lambda_{mex\ (1)} = 355$	$\lambda_{max\ (1)} = 358$ $\lambda_{max\ (2)} = 500$	$\lambda_{max\ (1)} = 358$ $\lambda_{max\ (2)} = 500$
V	66	$\lambda_{max\ (1)} = 370$ $\lambda_{max\ (2)} = 480$	$\lambda_{mxa\ (1)} = 370$ $\lambda_{mxa\ (2)} = 480$	$\lambda_{max\ (1)} = 354$ $\lambda_{max\ (2)} = 480$

grupări nitro pe scheletul anionic, sarcina negativă se dispersează tot mai mult, fiind atrasă de grupările nitro din pozițiile *orto* și *para* față de azotul heterociclic, iar capacitatea de fixare a anionului, prin legături de hidrogen, pe hîrtie celulozică scade. În aceste condiții, faza mobilă antrenează mai puternic anionul nitrofenotiazinsulfoxidic cu grupări nitro mai numeroase, și valoarea R_f crește:



VI

În tabelul 1 se prezintă și maximele de absorbție pentru nitrofenotiazinsulfoxizii (II)—(V) în trei solvenți diferiți: acetat de etil, metiletilcetonă și dimetilformamidă. Maximele de absorbție $\lambda_{max\ (1)}$ corespund nitrofenotiazinsulfoxizilor neionizați, iar valorile $\lambda_{max\ (2)}$ corespund maximelor de absorbție ale anionilor corespunzători. Într-adevăr, absorbții $\lambda_{max\ (2)}$ similare se obțin în cazul nitrofenotiazin-5-oxizilor și în soluții alcoolice de NaOH. Se observă că valorile $\lambda_{max\ (2)}$ se deplasează hipsocrom de la anionul cu o singură grupă nitro (535 nm) la anionul cu patru grupări nitro (480 nm). De aici, rezultă că, în același solvent, un anion nitrofenotiazinsulfoxidic cu mai multe grupări nitro este mai puțin stabil în stare excitată decît în stare fundamentală, în raport cu unul ce conține mai puține grupări nitro, deoarece necesită o energie mai mare pentru tranziția electronică.

În tabelul 1 se mai observă că nitrofenotiazinsulfoxizii (II)—(V) ionizează în unii solvenți și nu ionizează în alții, care sînt mai puțin bazici.

Variația valorilor $\lambda_{max\ (1)}$ pentru nitrofenotiazinsulfoxizii neionizați în diferiți solvenți este atribuită efectului de solvatare specifică.

Spectrele au fost înregistrate la un spectrofotometru Specord UV VIS.

Partea experimentală

1. *Obținerea 3-nitrofenotiazin-5-oxidului (II)*

10 g fenotiazină (I) cu p.t. = 183—184°C se dizolvă sub agitare într-un amestec format din 480 ml acid acetic glacial și 20 ml HNO_3 $d = 1{,}40$. Dizolvarea fenotiazinei are loc la temperatura obișnuită și după circa 3 min începe depunerea în masă a unui precipitat galben cristalin.

După o jumătate de oră precipitatul depus se filtrează, se spală pe filtru cu acid acetic, apă și alcool, apoi se usucă. Substanța galbenă are p.d. = 285°C (cu ușoară întindere în tub). Randamentul = 68,91%. După o recristalizare din acid acetic glacial, p.d. se menține constant. La dizolvare în H_2SO_4 conc., substanța se colorează în verde intens. În soluție de NaOH alcoolică, apare o culoare roșie.

Analiza $C_{12}H_8O_3N_2S$ (260,3)
— găsit: N% 10,87
— calculat: N% 10,76

2. *Obținerea 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidului (III)*

10 g fenotiazină (I), cu p.t. 183—184°C, se dizolvă sub agitare, la temperatura obișnuită, într-un amestec format din 400 ml acid acetic glacial și 100 ml HNO_3, $d = 1{,}40$. După circa 5 min. începe depunerea unui precipitat galben. Se lasă să depună o jumătate de oră, apoi se filtrează; precipitatul se spală pe filtru cu acid acetic, apă și alcool, apoi se usucă. Substanța galbenă rezultă are p.d. = 305°C (cu întindere în tub). Randamentul = 57%. După o cristalizare din acid acetic glacial, p.d. se menține constant. La dizolvarea substanței în H_2SO_4 conc., apare o culoare maronie-verzuie. La dizolvare în soluție de NaOH alcoolică, apare o culoare roșietică-roză.

Analiza $C_{12}H_7O_5N_3S$ (305,3):
— găsit: N% 13,65
— calculat: N% 13,77

3. *Obținerea 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxidului (IV)*

10 g fenotiazină (I), cu p.t. 183—184°C, se dizolvă sub agitare în 400 ml HNO_3, $d = 1{,}40$, apoi amestecul se refluxează într-un balon, pe baia de apă, timp de o oră. După aceasta, în soluția azotică se adaugă treptat 800 ml apă, pentru precipitare. Depune un precipitat galben cristalin, cu reflexe metalice, care se filtrează, se spală cu apă, apoi cu alcool și se usucă. Substanța are p.d. = 248—250°C (cu întindere în tub). Randamentul = 73,94%. După o recristalizare din acid acetic, p.d. = 255°C (cu întindere în tub). Substanța se dizolvă în H_2SO_4, la rece, apărînd o culoare galbenă; în NaOH alcoolic, se dizolvă, apărînd o culoare portocalie închisă.

Analiza $C_{12}H_6O_7N_4S$ (350,3):
— găsit: N% 16,11
— calculat: N% 16

4. *Obținerea 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidului (V)*

6 g 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxid (IV), cu p.d. = = 248—250°C, (obținut în nitrarea precedentă) se dizolvă în 200 ml HNO_3 fumans ($d = 1{,}50$), apoi se refluxează într-un balon pe baia de apă, timp de o oră. La sfîrșit, în soluția azotică obținută se adaugă treptat 500 ml apă, pentru precipitarea substanței. Precipitatul galben cristalin, cu reflexe metalice, se filtrează, se spală cu apă, cu alcool și apoi se usucă. Substanța are p.t. = = 359—360°C (cu ușoară descompunere). Randamentul = 98,96%. După o recristalizare dintr-un amestec de nitrobenzen — acid acetic în raportul 1 : 3 (în volume), p.t. se menține constant. Substanța se solvă în H_2SO_4 conc. la rece cu o culoare galbenă, iar în NaOH alcoolic se colorează în portocaliu.

Analiza $C_{12}H_5O_9N_5S$ (395,3)
— găsit: N% 17,56
— calculat: N% 17,72

Observație. Pentru a obține 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxid pur din sinteză, se mai pot nitra în condițiile menționate 3-nitro-(II), și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (III). Nitrarea directă a fenotiazinei cu HNO_3 fumans ($d = 1{,}50$) nu este indicată, deoarece reacția este foarte energică și rezultă un produs impur.

5. *Obținerea 1,3,7-trinitrofenotiazin-5,5-dioxidului*

5 g 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxid (IV), cu p.d. = = 255°C, rezultat în sinteza de la pct. (3), se dizolvă la fierbere în 400 ml acid acetic glacial, iar soluția obținută se fierbe timp de 3 ore la reflux, cu 60 ml H_2O_2, 33%. Adăugarea perhidrolului se face astfel: 20 ml la începutul refluxării, 20 ml după o oră și 20 ml după două ore. La sfîrșit, se adaugă, treptat, apă distilată în timpul fierberii, pînă apare un început de precipitare, apoi se lasă să depună substanța pînă a doua zi.

Precipitatul galben cristalin se filtrează, se spală cu apă și alcool, apoi se usucă. Rezultă o substanță galbenă foarte frumoasă, cu p.t. = 270°C (topirea este netă). Randamentul = 83,83%. După o recristalizare din acid acetic glacial p.t. rămîne neschimbat.

Analiza $C_{12}H_6O_8N_4S$ (366,3):
— găsit: N% 15,06
— calculat: N% 15,30

Concluzii

A fost efectuată o nitrare selectivă a fenotiazinei (I). Cei patru derivați nitrați fenotiazinici, 3-nitro-(II),3,7-dinitro-(III),1,3,7-trinitro-(IV) și 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidul (V), pot fi obținuți în stare pură direct din sinteză. Au fost cercetate punctele de topire sau de descompunere ale acestor compuși, față de cele cunoscute în literatură. Nitrofenotiazin-5-oxizii obținuți au fost caracterizați cromatografic și spectral. În cursul acestui studiu au fost sintetizate două substanțe noi: 1,3,7-trinitrofenotiazin-5-oxidul și 1,3,7-trinitrofenotiazin-5,5-dioxidul.

S-au stabilit unele posibilități de separare a compușilor nitrofenotiazin-5-oxidici, atunci cînd aceștia se găsesc în amestec.

Bibliografie

1. BERNTHSEN, A., Liebigs Ann. Chem., **23**, 1885, p. 73
2. RĂILEANU, M., OLTENEANU, M., RADULIAN, I., VOLANȘCHI, C., TURCU, A. CĂLDĂRARU, H., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 1 269
3. RĂILEANU, M., VOLANSCHI, C., RADULIAN, I., OLTENEANU, M. și CĂLDĂRARU, H., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 1613
4. TOEI, K., Chem. Abstr., **51**, 1957, 11913 d.
5. TOEI, K., Chem. Abstr., **52**, 1958, 961 i
6. RĂILEANU, M., RADULIAN, I., DULIU, O., RADU, S., Coll. Czech. Chem. Commun., **37**, 1972, p. 478
7. HILLEBRAND, M., RĂILEANU, M., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1 227
8. KEHRMANN, F., NOSSENKO, O., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 1913, p. 2 809
9. BODEA, C., RĂILEANU, M., Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **3—4** 1957, p. 303.
10. RĂILEANU, M., TURCU, A., Rev. Roumaine Chim., **11**, 1966, p. 1 423
11. SHINE, H. J., MACH, E. E., J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 2 130

Intrat în redacție: 27. VII. 1981

recenzii

W. GRIMM și G. SCHEPKY. **Stabilitätsprüfung in der pharmazie. Theorie und praxis.** Editio Cantor, Aulendorf, 1980, 230 fig., 177 tabele, 400 pag.

Stabilitatea medicamentelor, important parametru calitativ și cantitativ al calității acestora, a constituit și constituie una dintre problemele prioritare ale științelor și practicii farmaceutice.
Abordată pînă nu de mult pe baze uneori empirice, controlul stabilității medicamentelor implică cunoașterea, prevederea și evitarea multiplelor interacțiuni care pot avea loc, ca urmare a intervenției numeroșilor factori externi și interni, în cursul preparării și conservării formelor farmaceutice, sisteme, de obicei, eterogene multicomponente, stabilirea condițiilor lor optime de conservare și a termenelor de valabilitate.
Cu toate că numărul publicațiilor în acest domeniu este în continuă creștere, o lucrare monografică de ansamblu, care să abordeze în mod sistematic și atotcuprinzător această problemă, de maximă importanță, a științelor și practicii farmaceutice lipsește.
Apariția monografiei „Stabilitätsprüfung in der Pharmazie. Theorie und praxis", a lui W. Grimm și G. Schepky, specialiști cunoscuți în acest spinos domeniu, umple un mare gol și pune la dispoziția specialiștilor din domeniul medicamentelor și a studenților în farmacie un vast material informativ, bine sistematizat și clar redactat, care include, pe lîngă bogata experiență a autorilor, și sinteza unei bibliografii ample și recente, inclusiv anul 1979.
În partea I a lucrării se studiază modificările chimice, fizico-chimice, organoleptice și microbiologice ale medicamentelor, metodele lor de evaluare și de determinare a produselor de la descompunere, precum și implicațiile cineticii chimice în controlul stabilității formelor farmaceutice.
Partea a II-a tratează metodele de cercetare a stabilității, incluzînd teste preliminarii pentru substanțe active și texte de îmbătrînire forțată în cazul formelor farmaceutice finite, pe baza cărora se stabilesc termenii de valabilitate. Se menționează rolul important al ambalajelor și se descriu condițiile optime de conservare a formelor farmaceutice.
În ultima parte a lucrării se descriu și se interpretează normele legale privind stabilitatea medicamentelor, limitele lor de valabilitate, aprecierea și aplicarea conservabilității formelor farmaceutice în condiții climatice, dependente de zone geografice.
Apărută în foarte bune condiții grafice, oferite de cunoscuta editură CANTOR, Aulendorf, cu o iconigrafie bine selecționată, care completează și facilitează înțelegerea textului, clar și concis redactat, monografia „Stabilitätsprüfung in der Pharmazie". Theorie und Praxis, constituie un valoros și amplu mijloc de informare didactică și științifică în domeniul vast al stabilității medicamentelor.

IOAN GRECU

VICTOR PĂRĂUȘANU
SONIA TURCU
FLORICA MAȘALA
GHEORGHE BURGHELEA

Determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18} prin difracție de raze X și metode termoanalitice

547.233.4:541.6

Se prezintă date referitoare la structura sărurilor cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18}, obținute prin difracție de raze X, analiză termogravimetrică (TG) și analiză termodiferențială (ATD). Se constată că gradul de cristalinitate, ordinul de reacție și energia de activare a reacțiilor de degradare termică depind de numărul atomilor de carbon din catenele C_{12}—C_{18}.

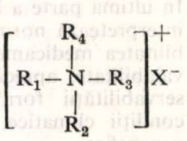
Some data concerning the structure of the C_{12}—C_{18} quaternary ammonium salts obtained by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TG) and differential thermo analysis (DTA) are presented. The crystalinity degree, the order of reaction and the activation energy of the thermal decomposition reactions are found to depend on the chains C_{12} to C_{18}.

В работе изложены сданные о структуре четвертичных солей аммония C_{12}—C_{18}, полученных диффракцией рентгеновских лучей, термогравиметрическим анализом и термодиффференциальным анализом. Найдено, что степень кристалличности, порядок реакции и энергия активации реакции термической деградации зависят от числа атомов углерода в цепи C_{12}—C_{19}.

Cercetările întreprinse de autori se referă la determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18}, prin obținerea de informații asupra cristalinității, a stabilității termice a acestor compuși, precum și a comportării lor la încălzire.

Posibilitățile de obținere și numeroasele domenii de utilizare a sărurilor cuaternare de amoniu, pentru care există o literatură bogată, pe de o parte, și valorificarea resurselor de materii prime din țară, pe de altă parte, justifică interesul pentru această clasă de substanță.

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în caracterizarea prin difracție Rx, analiză termică diferențială (ATD) și analiză termogravimetrică (TG) [1, 2], a unor săruri cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18} sintetizate (3), care corespund formulei generale:



în care:

R_1 = alchil: $-C_{12}H_{25}$ sau $-C_{17}H_{37}$

R_2 = alchil: $-C_{12}H_{25}$ sau $-C_{18}H_{37}$ sau cianetil: $-CH_2-CH_2-CN$

R_3 = cianetil: $-CH_2-CH_2-CN$

R_4 = 1-brom-1-cianetil: $-CH_2-CHBr-CN$ sau cloretil: $-CH_2-CH_2-Cl$ sau acetoxi-etil: $CH_2COOC_2H_5$.

X = Br sau Cl.

Dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de tehnologie.
Ing. SONIA TURCU și fiz. FLORICA MAȘALA, ICECHIM, Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Laboratorul de cercetări — Pitești
Dr. ing. GHEORGHE BURGHELEA, Combinatul petrochimic — Pitești. Grupul școlar de chimie nr. 1.

Partea experimentală

S-a urmărit determinarea structurii prin difracție Rx și metode termoanalitice a unor săruri cuaternare de amoniu sintetizate pe bază de materii prime de proveniență românească (din nitrilii superiori fracțiunea C_{18}), în comparație cu săruri cuaternare de amoniu pe bază de materii prime din import (din nitrilii superiori fracțiunea C_{12}).

Aminele terțiare, necesare sintezei sărurilor cuaternare de amoniu, au fost obținute prin succesiunea de transformări: alchilnitrili → alchil- și dialchilamine → alchil- și dialchilamine cianoetilate.

La alchilnitrilii fracțiunea C_{18} de proveniență românească, catena alchil conține [4] C_{18}: 65—70% (restul fiind: C_{14}—C_{18}), în comparație cu alchilnitrilii fracțiunea C_{12} pe bază de materii prime din import, a căror catenă alchil conține C_{12}: 45—51% (restul fiind C_6—C_{10} și C_{14}—C_{18}).

Din cauza acestei eterogeneități a materiei prime s-a adoptat terminologia de: fracțiune C_{18} pentru catena alchil cu 18 atomi de carbon și fracțiune C_{12}, pentru catena alchil cu 12 atomi de carbon, din componența sărurilor cuaternare de amoniu.

În lucrări anterioare [3] au fost redate sinteza și caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18}.

Tabelul 1

TEMPERATURILE PICURILOR DERIVATOGRAFICE ALE UNOR SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU C_{12}—C_{18}

Nr. crt.	Sarea cuaternară de amoniu	Temperatura corespunzătoare primului efect endoterm., °C	Temperatura corespunzătoare celui de-al II-lea efect endoterm., °C
1	Bromură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dician-etil-N-(1-brom-1-cian-etil) amoniu.	92	196
2	Clorură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dician-etil-N-clor-etil amoniu.	84	182
3	Clorură de N-alchil (fr. C_{12})-N,N-dician-etil-N-acetoxi-etil amoniu.	84	185
4	Bromură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dician-etil-N-(1-brom-1-cian-etil) amoniu.	104	190
5	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dician-etil-N-clor-etil, amoniu.	96	140
6	Clorură de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dician-etil-N-acetoxi-etil amoniu.	90	177
7	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cian-etil-N-clor-etil amoniu.	—	84
8	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cian-etil-N-acetoxi-etil amoniu.	—	84
9	Bromură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-N-(1-brom-1-cian-etil) amoniu.	—	102
10	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-N-clor-etil amoniu.	—	92
11	Clorură de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-N-acetoxi-etil amoniu.	—	94

Pentru determinarea structurii prin difracție Rx și metode termogravimetrice, s-au folosit sărurile cuaternare de amoniu redate în tabelul 1.

Pentru determinarea parametrilor röntgeno-structurali, probele de substanță au fost supuse analizelor de structură prin difracție de raze X [5], utilizîndu-se un difractometru Philips tip MIKRO, cu tub de anticatodă de cupru, de la care s-a selectat radiația $\lambda = 1{,}54$ Å, goniometru vertical și contor proporțional.

Studiul termoanalitic al sărurilor cuaternare de amoniu a fost efectuat prin termogravimetrie și analiză termică diferențială [6 — 8]. S-a folosit o termobalanță Mettler 810, prevăzută cu termocuplu din Pt — Pt Rh 10%. S-a lucrat în atmosferă de aer static, cu o viteză de încălzire de 6°C/min. Curbele TG, ATD și DTG s-au obținut simultan.

Rezultate și discuții

Difracția de raze X, aplicată la sărurile cuaternare de amoniu sintetizate, a permis obținerea de informații asupra cristalinității, prin înregistrarea spectrelor de difracție. Difractogramele (fig. 1—4) au arătat că sărurile cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18} sintetizate au structură cristalină, prezentînd un indice de cristalinitate diferit de la o sare cuaternară de amoniu la alta, cu rețele cristaline mai mult sau mai puțin ordonate, în funcție de natura și numărul catenelor hidrocarbonate.

Maximele principale corespunzătoare unor planuri cristaline se regăsesc pe toate difractogramele, ceea ce indică apartenența la același sistem cristalin.

Din difractogramele redate în figurile 1—4, se observă că, din punctul de vedere al gradului de cristalinitate, sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} (fig. 1) sau C_{18} (fig. 2) prezintă un grad de cristalinitate mai mare decît sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12} (fig. 3) sau C_{18} (fig. 4). Difractogramele corespunzătoare sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} sau C_{18} (fig. 1, 2) conțin maxime mai intense cu semilărgimi mai mici, ceea ce indică un conținut amorf mai scăzut.

Dintre sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată, bromura de N-alchil (fr. C_{12}) — N,N-dician-etil-N-(1-brom-1-cian-etil)amoniu, clorura de N-alchil (fr. C_{18})-N,N-dician-etil-N-clor-

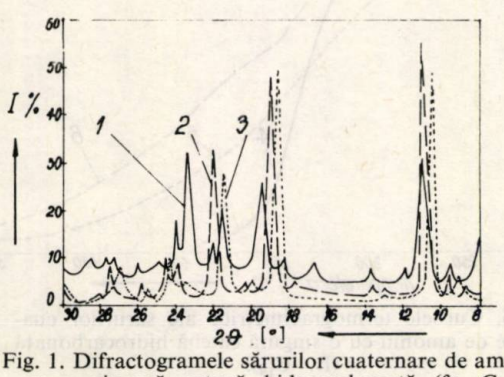


Fig. 1. Difractogramele sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată (fr. C_{12}).

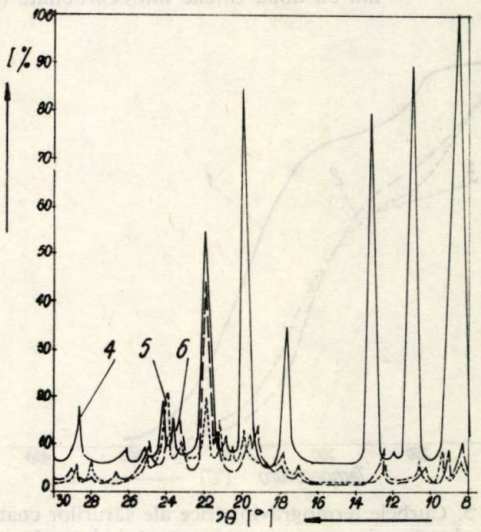


Fig. 2. Difractogramele sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonate (fr. C_{18}).

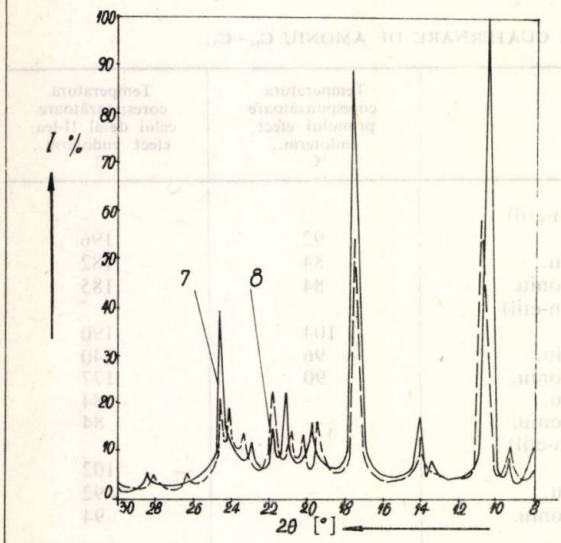


Fig. 3. Difractogramele sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate (fr. C_{12}).

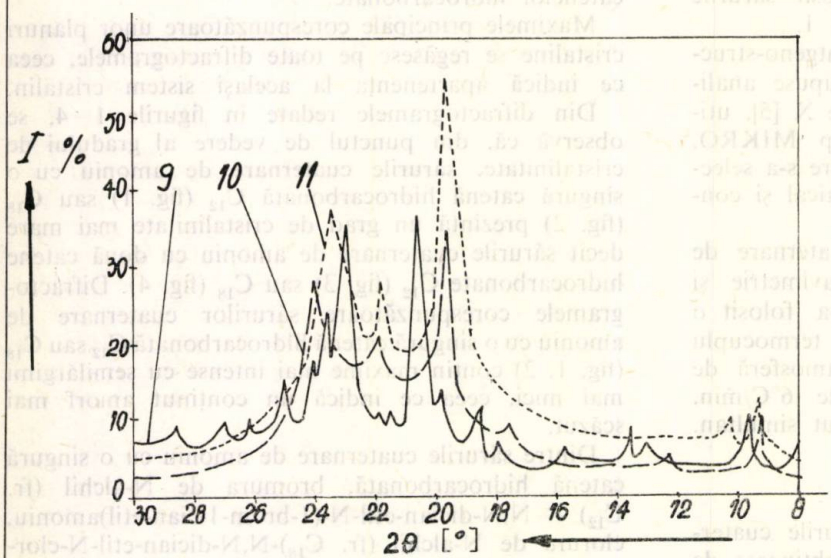


Fig. 4. Difractogramele sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate (fr. C_{18}).

etil amoniu şi clorura de N-alchil (fr. C_{18}) — N-N-dician-etil-N-acetoxietil amoniu sînt mai slab cristalizate, cu maxime mai puţin intense şi conţinut amorf mai ridicat (fig. 1, 2).

Din grupa sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12} sau C_{18} la care predomină conţinutul amorf ridicat, cele mai slab cristalizate sînt cele cu două catene hidrocarbonate C_{18} (fig. 4, în comparaţie cu fig. 3). Dintre acestea clorura de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil--N-cloretil amoniu (fig. 4, proba 10) şi clorura de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-N-acetoxi-etil amoniu (fig. 4, proba 11) au spectre cu puţine linii de difracţie care au semilărgimi mari, deci dimensiuni de cristalit mici şi un conţinut amorf foarte ridicat.

Analiza termică diferenţială ATD evidenţiază efecte endoterme în domeniul de temperatură de 70—200°C în funcţie şi natura şi numărul catenelor hidrocarbonate. Astfel, în cazul sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} sau C_{18} apar două efecte endoterme, primul datorat unei tranziţii cristal—cristal şi cel de-al II-lea datorat topirii, în timp ce la sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12} sau C_{18} se observă un singur efect endoterm în domeniul de temperatură de 60—90°C, datorat topirii compuşilor (tabelul 1). Urmărind comportarea ATD a sărurilor cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18}, se constată o diferenţă, în sensul că efectele endoterme ale sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} sau C_{18} sînt mai mari decît a sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12} sau C_{18} (tabelul 1, coloana a II-a). Existenţa substituentului 1-brom-1-cian-etil, legat de atomul de azot cuaternar al sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} sau C_{18}, conferă acestora produse, valori ale tempera-

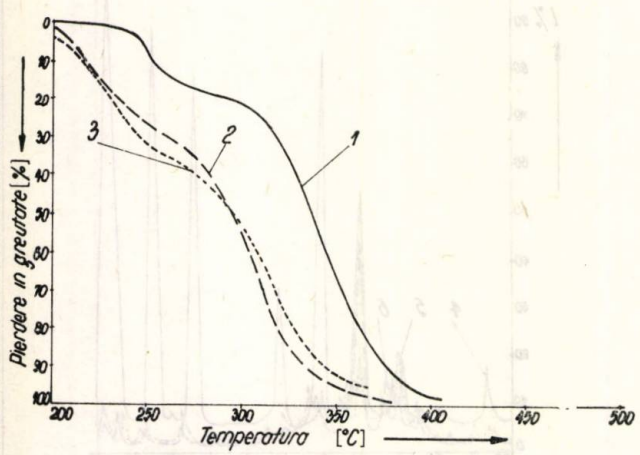


Fig. 5. Curbele termogravimetrice ale sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată (fr. C_{12}).

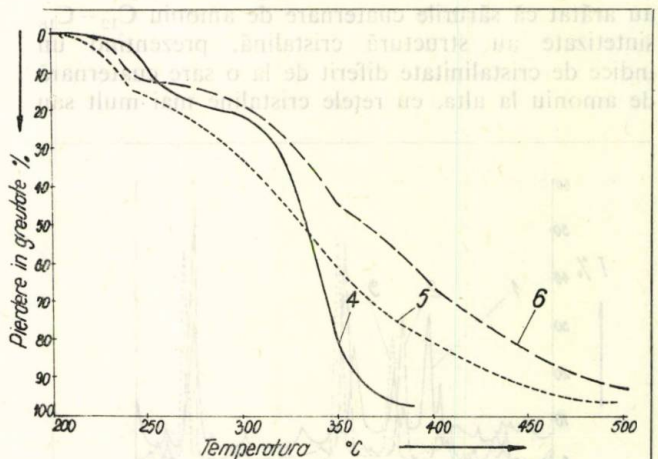


Fig. 6. Curbele termogravimetrice ale sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată (fr. C_{18}).

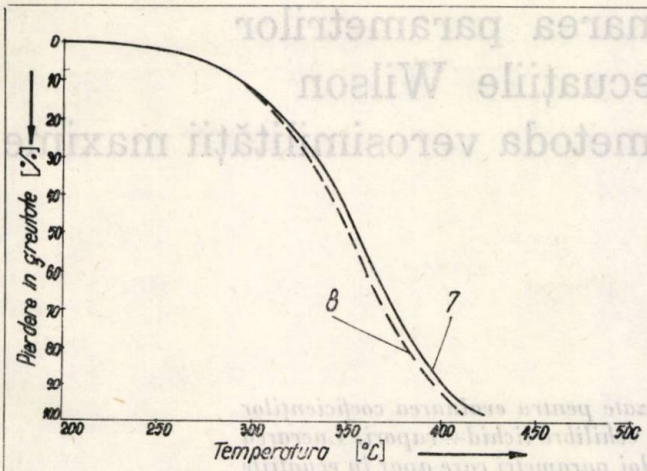


Fig. 7. Curbele termogravimetrice ale sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate (fr. C_{12}).

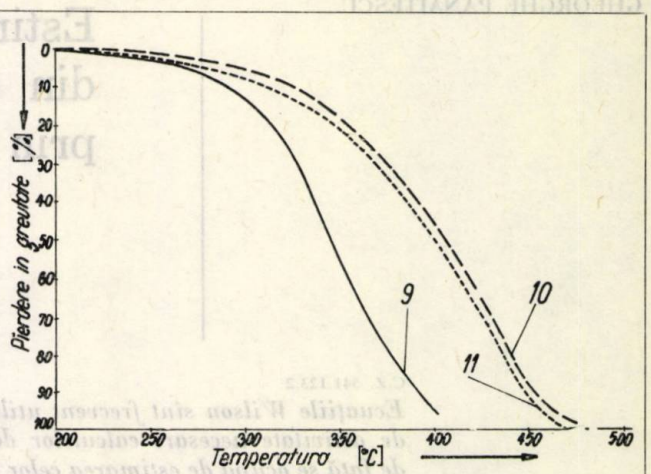


Fig. 8. Curbele termogravimetrice ale sărurilor cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate (fr. C_{18}).

turilor de tranziție sau de topire mai ridicate decît restul sărurilor cuaternare de amoniu, probabil datorită legăturii triple și a forțelor interfaciale mai puternice.

Analizînd curbele termogravimetrice se constată o comportare diferită în funcție de natura și de numărul catenelor hidrocarbonate. Sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{18} sînt mai stabile decît sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} (fig. 5 și 6); ambele tipuri de săruri prezintă două etape de pierdere: (200—250°C) și (300—450°C). Sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{18} prezintă curbe TG continue (fig. 7 și 8) și sînt mai stabile decît sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12} (fig. 5—8).

Calculul parametrilor cinetici ai reacției de degradare termică s-a efectuat prin metode Coats-Redfern [9]. Indiferent de tipul sării cuaternare de amoniu s-au obținut ordine de reacție 1.

La sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate energiile de activare ale reacțiilor de degradare termică au valori de ~18 kcal/mol (pentru sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonată C_{18}, de exemplu: clorura de N,N-dialchil (fr. C_{18})-N-cian-etil-acetoxi-etil amoniu) și ~14 kcal/mol (pentru sărurile cuaternare de amoniu cu două catene hidrocarbonate C_{12}, de exemplu: clorura de N,N-dialchil (fr. C_{12})-N-cian-etil-N-clor-etil amoniu). În cazul sărurilor cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} sau C_{18}, din cauză că reacțiile de degradare se desfășoară în etape, energiile de activare sînt mult mai mari. Astfel, pentru sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{18} energiile de activare sînt pentru etapa I-a ~ 55 kcal/mol. și pentru etapa a II-a ~31 kcal/mol (bromură de N-alchil (fr.C_{18})-N, N-dician-etil-N-(1-brom-1-cian-etil)amoniu); pentru sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12} energiile de activare sînt pentru etapa I-a ~ 35 kcal/mol și pentru etapa a II-a ~24 kcal/mol (bromura de N-alchil (fr.C_{12})-N,N-dician-etil-N-(1-brom-1-cian-etil) amoniu).

Concluzii

1. Analizele structurii cristaline prin difracție de raze X au permis stabilirea apartenenței la același sistem cristalin a sărurilor cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18} și existența unui indice de cristalinitate diferit în funcție de natura și numărul catenelor hidrocarbonate. Prezența unei singure catene hidrocarbonate C_{12} sau C_{18} conferă sărurilor cuaternare de amoniu un grad de cristalinitate mai mare, față de cele cu două catene hidrocarbonate C_{12} sau C_{18}.

2. Pe baza rezultatelor ATD și TG aplicate la sărurile cuaternare de amoniu C_{12}—C_{18}, s-a determinat stabilitatea termică, variația pierderilor în greutate cu creșterea temperaturii și s-au evaluat parametrii cinetici ai reacției de descompunere termică, ordinul de reacție, energia de activare, evidențiindu-se dependența lor de natura și numărul catenelor hidrocarbonate C_{12}—C_{18}. La sărurile cuaternare de amoniu cu o singură catenă hidrocarbonată C_{12}—C_{18}, a căror grad de cristalinitate mai mare a fost evidențiat prin difracție de raze X, se constată existența a două efecte endoterme, primul datorat unei tranziții cristal-cristal și cel de-al doilea datorat topirii.

Bibliografie

1. PAULIK, F., PAULIK, J. și ERDEY, L., Z. anal. Chem., **160**, 1958, p. 2, p. 241.
2. PAULIK, F., PAULIK, J. și ERDEY, L., Talanta, **13**, 1966, p. 1405.
3. BURGHELEA, GH., „Teză de doctorat", Institutul politehnic București, 1978.
4. NENIȚESCU, C. D. „Chimie organică", I, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 805.
5. BUNN, C. W., „Chemical Cristallography", Oxford, Clavendon Press, 1961.
6. MACKENZIE, R. C., (Editor), Differential Thermal Analysis", I și II, Academic Press, London, New-York, 1970.
7. ERDEY, L., „Gravimetric Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1963.
8. LIPTAY, G., Rev. Chim., **26**, nr. 2, 1975, p. 149.
9. COATS, A. W. și REDFERN, J. P., Nature, 201, 1964, p. 4.

Intrat în redacție: 21.IX.1981

GHEORGHE PANAITESCU

Estimarea parametrilor din ecuaţiile Wilson prin metoda verosimilităţii maxime

C.Z. 541.123.2

Ecuaţiile Wilson sînt frecvent utilizate pentru evaluarea coeficienţilor de activitate necesari calculelor de echilibre lichid—vapori. Lucrarea de faţă se ocupă de estimarea celor doi parametri care apar în ecuaţiile Wilson. Metoda verosimilităţii maxime este aplicată simultan ambelor ecuaţii care exprimă egalitatea fugacităţilor componenţilor dintr-un amestec binar. Se definesc zona de încredere şi criteriul de semnificaţie pentru cele două estimări ale parametrilor Wilson. Se propune, de asemenea, un criteriu de eliminare a experienţelor afectate de erori exagerate.

Wilson equations are frequently used to evaluate activity coefficients necessary to vapor-liquid equilibrium calculations. This paper deals with the estimation of the two parameters appearing in Wilson equations. Maximum likelihood method is simultaneously applied to both equations expressing equality of component fugacities in a binary mixture. Confidence area and test of significance for Wilson parameters estimates are defined. A criterion of erroneous experiments elimination is also suggested.

Уравнения Вильсона применяются часто для оценки коэффициентов активности, необходимых при расчете равновесия жидкость-газ. В настоящей работе дается оценка двух параметров, присутствующих в уравнениях Вильсона. Метод максимальной вероятности прилагается одновременно двум уравнениям, выражающим равенство фугитивностей компонентов в бинарной смеси. Определяются интервал уверенности и критерий значимости двух оценок параметров Вильсона. Предлагается, также, критерий исключения ошибочных опытов.

Evaluarea coeficienţilor de activitate necesari în calculul echilibrelor lichid—vapori se realizează uzual prin mijlocirea unor relaţii semiempirice care au în structura lor parametri de provenienţă experimentală. Exprimarea Wilson a coeficienţilor de activitate este frecvent utilizată în acest scop datorită, între altele, calităţii ei de a conţine premisele trecerii de la sistemele binare relativ uşor de studiat, la amestecuri de mai mulţi componenţi.

Ecuaţiile Wilson pentru amestecuri binare conţin doi parametri care trebuie estimaţi din date experimentale. Dintre procedeele de estimare a parametrilor din ecuaţiile Wilson procedeul bazat pe metoda verosimilităţii maxime are cîteva avantaje certe, cele mai importante fiind luarea în considerare a erorilor de măsurare a temperaturii, presiunii şi concentraţiilor în cele două faze, precum şi definirea unor limite de încredere pentru valorile-estimate ale parametrilor.

Pe scurt, metoda verosimilităţii maxime constă în a face cît mai mare probabilitatea combinată a rezidualelor unor ecuaţii care teoretic ar trebui să fie verificate exact de datele experimentale [5, 7].

Ing., mat. GHEORGHE PANAITESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.

Prin reziduale se înţeleg cantităţile necesare pentru a face egalităţile respective corecte; ele au un caracter aleator şi li se ataşează o lege de repartiţie probabilistică dependentă de parametrii de estimat. Maximul probabilităţii combinate se determină în raport cu aceşti parametri.

În cazul sistemelor binare este foarte natural ca în centrul atenţiei să fie ecuaţiile care exprimă pentru fiecare component egalitatea fugacităţilor în cele două faze:

$$f_i^V = f_i^L \qquad (i = 1,2) \tag{1}$$

Este evident că din cauza erorilor de măsurare a temperaturilor, presiunii şi concentraţiilor, ecuaţiile (1) nu sînt verificate exact decît din întîmplare chiar dacă ele sînt modelul ideal al fenomenului. Ecuaţiile (1) sînt de fapt:

$$F_i = f_i^V - f_i^L = \varepsilon_i \neq 0 \qquad (i = 1,2) \tag{2}$$

Rezidualele ε_i (i = 1,2) pot fi exprimate, recurgînd la formula lui Taylor, ca o funcţie liniară de erorile măsurătorilor

$$\varepsilon_i = \frac{\partial F_i}{\partial T}\,\varepsilon_T + \frac{\partial F_i}{\partial P}\,\varepsilon_P + \frac{\partial F_i}{\partial x}\,\varepsilon_x + \frac{\partial F_i}{\partial y}\,\varepsilon_y \qquad (i = 1,2) \tag{3}$$

Dacă erorile asupra temperaturii, presiunii, concentraţiilor sînt distribuite după o lege normală şi sînt independente, ceea ce practic se întîmplă aproape totdeauna, atunci se pot calcula dispersiile celor două reziduale:

$$\sigma_i^2 = \left(\frac{\partial F_i}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial P}\right)^2 \sigma_P^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial F_i}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 \quad (i = 1,2) \tag{4}$$

şi covariaţia lor:

$$\sigma_{12}^2 = \frac{\partial F_1}{\partial T}\frac{\partial F_2}{\partial T}\sigma_T^2 + \frac{\partial F_1}{\partial P}\frac{\partial F_2}{\partial P}\sigma_P^2 + \frac{\partial F_1}{\partial x}\frac{\partial F_2}{\partial x}\sigma_x^2 + \frac{\partial F_1}{\partial y}\frac{\partial F_2}{\partial y}\sigma_y^2 \tag{5}$$

Aproape toate metodele de estimare a parametrilor Wilson conţin o importantă eroare: se presupune că egalitatea fugacităţilor unui component implică egalitatea fugacităţilor celuilalt sau, într-o altă variantă, se admite că valorile parametrilor stabilite luînd în considerare rezidualele pentru un component sînt automat bune şi pentru componentul celălalt. În realitate cele două egalităţi (1) nu se implică una pe cealaltă şi rezidualele ε_i ($i = 1,2$) trebuie privite ca un vector aleator. Acest vector aleator are o matrice de covariaţie cu valorile date de ecuaţia (4) pe diagonala principală şi cu valoarea dată de relaţia (5) repetată pe cealaltă diagonală. Legea lui de repartiţie este normală bidimensională:

$$f(\varepsilon) = (\sqrt{\det A}/2\pi)\exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon' A\,\varepsilon\right) \tag{6}$$

cu A inversa matricei de covariaţie definită mai sus şi $\varepsilon' = (\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ transpusul vectorului rezidualelor [5].

Ecuaţiile (1)—(6) sînt scrise pentru un anumit punct experimental (T, P, x, y). Matricea de covariaţie a vectorului ε ca şi densitatea lui de repartiţie (6) depind de acel punct. Pentru n experienţe independente vectorul tuturor rezidualelor este $2n$-dimensional, iar matricea lui de corelaţie este bloc-diagonală avînd pe diagonala principală matricele de covariaţie ale vectorilor ε_k ($k = 1, 2, \cdots, n$) corespunzătoare celor n experienţe luate în considerare. Cele mai verosimile valori pentru parametrii Wilson sînt acelea care fac maximă probabilitatea:

$$\prod_{k=1}^{n} f(\varepsilon_k) = \prod_{k=1}^{n} (\sqrt{\det A_k}/2\pi)\exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon_k' A_k\,\varepsilon_k\right) \tag{7}$$

sau minimă expresia:

$$S = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n} \varepsilon_k' A_k \varepsilon_k - L \tag{8}$$

unde s-a notat cu L logaritmul produsului celor n factori preexponenţiali din relaţia (7). Termenul L variază lent cu parametrii Wilson aşa încît uzual este suficient să se minimizeze suma din expresia (8).

Pentru minimizarea sumei (8) se recomandă o metodă de explorare adaptivă întîmplătoare: parametrii Wilson sînt modificaţi aleator în interiorul unui dreptunghi de dimensiuni constante şi de centru mobil [4]. Coordonatele centrului sînt cele mai bune valori ale celor doi parametri stabilite pînă la momentul respectiv

Ecuaţia:

$$b_j = b_{j0} + R_j\,(1-2\Theta)^k \qquad (j = 1,2) \tag{9}$$

dă regula de explorare a interiorului dreptunghiului de centru (b_{10}, b_{20}) şi de dimensiuni $2R_1$ respectiv $2R_2$. În relaţie mai apare θ care este o variabilă aleatoare cu repartiţie uniformă în intervalul (0,1) [6], iar k este un întreg impar. Prin ciclarea lui k pe mulţimea {1, 3, 5, 7, 9} se obţine o finete a explorării variabilă. Căutarea în spaţiul parametrilor încetează cînd parcurgerea unui ciclu complet al lui k nu mai aduce nici o diminuare a criteriului (8).

Vectorul estimaţiilor parametrilor Wilson $b' = (b_1, b_2)$ (din nou accentul pentru operaţia de transpunere) are un caracter aleator şi de aceea trebuie analizată semnificaţia celor două valori sub aspectul posibilelor variaţii statistice. În vederea acestei analize este necesară calcularea matricei de covariaţie a vectorului b. Deviaţiile întîmplătoare ale estimaţiilor celor doi parametri Wilson se leagă, într-un anumit experiment, de rezidualele respective conform ecuaţiilor:

$$\frac{\partial F_i}{\partial b_1}\varepsilon_{b_1} + \frac{\partial F_i}{\partial b_2}\varepsilon_{b_2} = -\varepsilon_i \qquad (i = 1,2) \tag{10}$$

Dacă se iau în considerare toate experienţele, ecuaţiile (10) se transformă în ecuaţia matriceală:

$$Yd = -e \tag{11}$$

cu Y matricea derivatelor parţiale ale funcţiilor F_i ($i = 1,2$) în raport cu parametrii Wilson, $d = b - \beta$ vectorul deviaţiilor acestora de la valorile teoretice şi e vectorul tuturor rezidualelor. Vectorul d poate fi exprimat în funcţie de e multiplicînd ecuaţia (11) cu pseudoinversa la stînga a matricei Y:

$$d = -(Y'Y)^{-1}\,Y'e \tag{12}$$

Prin medierea produsului dd' rezultă matricea de covariaţie a vectorului b al estimaţiilor parametrilor Wilson:

$$V_b = (Y'Y)^{-1}\,Y'V_eY(Y'Y)^{-1} \tag{13}$$

cu V_e matricea de covariaţie bloc-diagonală a celor $2n$ reziduale. Vectorul d este distribuit normal după legea dată de ecuaţia (6) în care matricea A este înlocuită cu inversa matricei V_b. Vectorul b are aceeaşi repartiţie dar nu în jurul punctului mediu (0,0) ci în jurul punctului mediu teoretic dat de vectorul $\beta' = (\beta_1, \beta_2)$ ale cărui componente sînt valorile parametrilor Wilson.

Problema semnificaţiei şi încrederii asociate perechii de valori obţinute prin calcul pentru parametrii Wilson necesită observaţia că funcţia de repartiţie (6) este maximă în originea spaţiului vectorilor d şi este constantă pe anumite elipse avînd ca centru punctul mediu (0,0). Valorile proprii ale matricei A permit calcularea vectorilor proprii care sînt tocmai direcţiile axelor acestor elipse. Interiorului oricăreia dintre aceste elipse i se ataşează numărul:

$$(\sqrt{\det A}/2\pi)\iint \exp\left(-\frac{1}{2}d'Ad\right)db_1\,db_2 = 1-\alpha \tag{14}$$

care este probabilitatea ca vectorul d să fie în interiorul elipsei respective. Probabilitatea complementară α corespunde cazurilor în care d nu este în interiorul elipsei.

Integrala (14) se calculează prin două schimbări de variabilă succesive. Prima schimbare aduce forma pătratică $d' Ad$ la forma canonică adică face matricea A diagonală cu valorile proprii pe diagonala sa [1, 2]. A doua schimbare transformă elipsa într-un cerc şi integrala dublă într-un produs de două integrale simple. Relaţia (14) se transformă în:

$$1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) = 1 - \alpha \qquad (15)$$

care pentru un α impus, numit în statistica matematică nivel de semnificaţie, este o ecuaţie în ρ. Dacă $\alpha = 0{,}05$ de pildă, atunci $\rho = 2{,}45$. Elipsa:

$$(b - \beta)' A(b - \beta) = \rho^2 \qquad (16)$$

delimitează aria de încredere pentru parametrii b_1, b_2 calculaţi, definită de nivelul de semnificaţie ales. Formulînd o ipoteză $\beta = \beta_0$ asupra vectorului necunoscut β se poate afirma că b estimează pe β_0 ori de cîte ori punctul (b_1, b_2) este în interiorul elipsei (16). Ipoteza $\beta = \beta_0$ se respinge dacă punctul de coordonate (b_1, b_2) este înafara elipsei de încredere (16).

Din considerente practice şi poate nu pe deplin corect, se consideră valorile estimante b_1 şi b_2 ca fiind ele înseşi valorile teoretice căutate şi se determină o elipsă de încredere în jurul acestui punct, elipsă care în limitele unui nivel de semnificaţie ales cuprinde alte estimaţii acceptabile pentru valorile teoretice ipotetice $\beta = b$. Elipsa respectivă are semiaxele de lungime $\rho/\sqrt{\lambda_1}$ respectiv $\rho/\sqrt{\lambda_2}$, λ_1 şi λ_2 fiind valorile proprii ale matricei A, iar unghiul axei mari cu direcţia b_1 este arctg $[-a_{21}/(a_{22}-\lambda_1)]$ cu a_{21} şi a_{22} elemente ale lui A.

Un raţionament similar se poate aplica rezidualelor fiecărui punct experimental în scopul punerii în evidenţă a unor experienţe eronate. Urmînd aceeaşi procedură se poate calcula cîte o valoare ρ pentru fiecare pereche $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ şi în cazul depăşirii limitei corespunzătoare unui nivel de semnificaţie ales, uzual 0,05, experienţa respectivă se elimină şi calculul destinat evaluării vectorului b se reia pe baza experienţelor rămase.

Se cuvine observat că expresia (8) al cărui minim este căutat este o sumă de pătrate ale valorilor ρ corespunzătoare celor n experienţe. Calculînd o valoare ρ medie prin împărţirea sumei (8) la numărul de experienţe şi luînd apoi rădăcina pătrată, se pot face aprecieri globale asupra rezultatelor operaţiei de estimare a parametrilor Wilson. O medie a lui ρ mai mare decît limita determinată de nivelul de semnificaţie α este o indicaţie că datele experimentale sînt în majoritate afectate de erori importante sau că modelul matematic condensat în relaţiile (1) — modelul matematic complet este dat în anexă — nu este reprezentativ pentru perechea de substanţe investigată.

Pentru a se ilustra metoda şi calculele necesare s-au tratat două perechi de componenţi: etanol — apă şi benzen — n-heptan. Datele experimentale utilizate sînt în parte simulate. Deviaţiile standard pentru

Tabelul 1

Exp. nr.	T, °C	x_1 fracţie molară	y_1 fracţie molară	γ_1	γ_2	ρ
1	95,5	0,018	0,292	2,4585	1,0002	25,84
2	90,6	0,054	0,520	2,3331	1,0018	44,23
3	85,4	0,124	0,617	2,1358	1,0095	38,45
4	83,7	0,176	0,651	2,0124	1,0197	34,41
5	82,8	0,230	0,683	1,8967	1,0348	31,19
6	82,0	0,288	0,707	1,7825	1,0571	26,80
7	81,0	0,385	0,733	1,6119	1,1121	19,84
8	80,5	0,440	0,743	1,5250	1,1559	17,14
9	79,8	0,514	0,752	1,4183	1,2347	14,04
10	78,9	0,673	0,800	1,2244	1,5353	17,01
11	78,3	0,840	0,878	1,0718	2,3573	18,84

variabilele măsurate au fost luate în ambele cazuri $\sigma_T = 0{,}1\,K$, $\sigma_P = 0{,}0007$ atm, $\sigma_x = \sigma_y = 0{,}003$ fracţie molară. Evaluarea corectă a dispersiilor variabilelor măsurate este de foarte mare importanţă pentru succesul metodei. În calcule s-a preferat derivarea analitică şi nu cea numerică ori de cîte ori calculul unor derivate a fost necesar.

Datele corespunzătoare sistemului etanol — apă tratate prin metoda prezentată au produs $b_1 = 806{,}63$ ca o estimaţie pentru $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ şi $b_2 = 2017{,}73$ pentru $\lambda_{21}-\lambda_{22}$. Matricea de covariaţie a acestor estimaţii este:

$$V_b = \begin{bmatrix} 271{,}8 & -625{,}6 \\ -625{,}6 & 1647{,}8 \end{bmatrix}$$

Elipsa de încredere centrată pe punctul (b_1, b_2) are semiaxele 13,37 respectiv 105,14; axa mare face cu direcţia b_1 un unghi de $-68°{,}5$. Tabelul 1 conţine datele experimentale şi unele rezultate ale calculului. Coloana valorilor ρ arată totala neconcordanţă între datele experimentale şi modelul matematic utilizat. Modelul matematic completat cu valorile parametrilor Wilson calculate are slabe calităţi predictive. Utilizarea lui în calculul unor echilibre lichid—vapori în alte condiţii este plină de riscuri.

În cazul sistemului benzen — n-heptan pentru $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ şi $\lambda_{21}-\lambda_{22}$ s-au obţinut estimaţiile 102,68 respectiv 303,07 cu o matrice de covariaţie:

$$V_b = \begin{bmatrix} 591{,}5 & -1156{,}6 \\ -1156{,}6 & 2311{,}6 \end{bmatrix}$$

Elipsa de încredere pentru $\alpha = 0{,}05$ are semiaxele 7,83 şi 131,8, iar axa mare face cu orizontala unghiul de $-63°{,}3$. Tabelul 2 ilustrează o foarte bună aşezare a datelor experimentale în jurul modelului matematic. Valorile ρ pentru cele 19 experienţe sînt, cu o singură excepţie, sub 2,45 ceea ce indică reziduale mici şi prin aceasta calităţi predictive excelente pentru modelul matematic completat cu constantele Wilson calculate. Repetarea calculelor după eliminarea experienţei 11 ($\rho = 5{,}56$) a dus la foarte mici modificări ale constantelor Wilson, modificări în interiorul elipsei definite anterior.

Metoda verosimilităţii maxime este superioară multor altor metode de estimare a parametrilor prin aceea că ia în considerare erorile experimentale şi oferă posibilitatea interpretării ecoului lor în para-

Tabelul 2

Exp. nr.	T, °C	x_1 fracţia molară	y_1 fracţia molară	γ_1	γ_2	ρ
1	93,4	0,144	0,254	1,2254	1,0028	0,53
2	93,3	0,152	0,268	1,2240	1,0032	2,11
3	91,6	0,203	0,342	1,2094	1,0061	0,50
4	89,8	0,277	0,427	1,1870	1,0125	1,60
5	89,1	0,299	0,455	1,1804	1,0150	0,28
6	88,7	0,318	0,474	1,1744	1,0174	0,67
7	87,9	0,353	0,512	1,1635	1,0226	0,38
8	86,9	0,403	0,554	1,1476	1,0316	1,72
9	85,7	0,457	0,604	1,1304	1,0440	1,20
10	84,7	0,524	0,657	1,1088	1,0642	1,73
11	83,2	0,576	0,698	1,0926	1,0846	5,56
12	83,5	0,608	0,719	1,0824	1,0993	1,48
13	82,3	0,698	0,779	1,0555	1,1542	1,48
14	81,6	0,771	0,830	1,0356	1,2178	1,24
15	80,7	0,831	0,870	1,0214	1,2892	1,98
16	80,2	0,935	0,947	1,0038	1,4755	0,86
17	80,2	0,936	0,947	1,0037	1,4779	0,95
18	80,1	0,980	0,982	1,0004	1,5949	0,20
19	80,1	1,000	1,000	1,0000	1,6590	0,21

metrii Wilson calculaţi şi mai departe în capacitatea de prezicere a echilibrelor de către modelul matematic adoptat. Luarea în considerare concomitentă a rezidualelor ambelor egalităţi ale fugacităţilor face metoda sigură şi nediscriminatorie faţă de vreunul din componenţii amestecurilor binare studiate. Procedura prezentată poate fi utilizată cu unele modificări şi în alte probleme de estimare de parametri.

Anexă

Modelul matematic al echilibrului lichid—vapori pentru amestecuri binare este format din ecuaţiile transcrise în continuare [3].

Ecuaţia fugacităţilor în fază vapori este:

$$f_i^V = P y_i \varphi_i \tag{1a}$$

în care:

$$\ln \varphi_i = \left(2 \sum_{i=1}^{2} B_{ij} y_j - B_M\right) P/(RT) \tag{2a}$$

şi succesiv:

$$B_M = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} y_i y_j B_{ij} \tag{3a}$$

$$B_{ij} = (RT_{cij}/P_{cij})\left(f_0 + \omega_{ij} f_1 + \omega_{ij}^2 f_2\right) \tag{4a}$$

$$f_0 = 0{,}1445 - 0{,}33/T_r - 0{,}1385/T_r^2 - 0{,}0121/T_r^3 \tag{5a}$$

$$f_1 = 0{,}073 + 0{,}46/T_r - 0{,}5/T_r^2 - 0{,}097/T_r^3 - 0{,}0073/T_r^5 \tag{6a}$$

$$f_2 = M_{ij}/T_r^6 - N_{ij}/T_r^8 \tag{7a}$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}}\,(1 - k_{ij}) \qquad (k_{ij} = 0 \text{ dacă } i = j) \tag{8a}$$

$$P_{cij} = \frac{4 T_{cij}(P_{ci} V_{ci}/T_{ci} + P_{cj} V_{cj}/T_{cj})}{(\sqrt[3]{V_{ci}} + \sqrt[3]{V_{cj}})^3} \tag{9a}$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2 \tag{10a}$$

$$M_{ij} = (M_i + M_j)/2 \tag{11a}$$

$$N_{ij} = (N_i + N_j)/2 \tag{12a}$$

$$T_r = T/T_{cij} \tag{13a}$$

Fugacităţile în faza lichidă se calculează cu ecuaţia:

$$f_i^L = x_i P_i^S \gamma_i f_i^0 \tag{14a}$$

unde:

$$\ln P_i^S = A_i - B_i/(C_i + T) \tag{15a}$$

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j[\Lambda_{ij}/(x_i + \Lambda_{ij} x_j) - \Lambda_{ji}/(x_j + \Lambda_{ji} x_i)] \tag{16a}$$

$$\ln f_i^0 = \left[B_{ii} P_i^S + V_i\left(P - P_i^S\right)\right]/(RT) \tag{17a}$$

Ecuaţia (15a) este o versiune a ecuaţiei Antoine, iar ecuaţia (16a) este ecuaţia Wilson. Alţi termeni care apar în (16 a) şi (17a) au expresiile:

$$\Lambda_{ij} = (V_j/V_i)\exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/(RT)] \tag{18a}$$

cu $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ parametrii Wilson şi

$$V_i = V_{ri} Z_{ri}^{(1-T_r)\alpha_i} \tag{19a}$$

cu:

$$Z_{ri} = 0{,}29056 - 0{,}08775\,\omega_i \tag{20a}$$

Pentru a calcula B_{ii} necesari în (17a) se utilizează relaţia (4a).

Indicii i şi j iau numai două valori, 1 sau 2, notînd primul sau al doilea component al amestecului binar. În lista de simboluri care urmează sînt marcaţi distinct (*) parametrii care trebuie specificaţi pentru a face modelul utilizabil.

A, B, C — coeficienţii ecuaţiei Antoine (*);
f°, f^V, f^L — fugacităţi în starea standard, în vapori, în lichid;
k — parametru de interacţiune (*);
M, N — coeficienţii Tsonopoulos (*);
P — presiunea de lucru;
P_c — presiuni critice (*);
P^S — presiunea de vapori a componenţilor puri;
R — constanta gazelor;
T — temperatura de lucru;
T_c — temperaturi critice (*);
T_r — temperatura redusă;
x, y — fracţii molare în lichid, în vapori;
V — volumul molar;
V_c — volume critice (*);
V_r — volume de referinţă (*);
α — exponent în ecuaţia volumului molar (*);
γ — coeficienţi de activitate;
φ — coeficienţi de fugacitate;
ω — factori acentrici (*).

Bibliografie

1. BELLMAN, R., Introducere în analiza matricială Ed. tehnică, 1969, p. 59.
2. CREANGĂ, I. şi REISCHER, C., Algebra liniară Ed. didactică şi pedagogică, 1970, p. 95.
3. GOTHARD, F. „Echilibre lichid-vapori" Ed. Academiei R.S.R., 1975, p. 125.
4. HEUCKROTH, M. W., GADDY, J. L. şi GAINES, L. D. AIChE Journal, 22, nr. 4, 1976, p. 744.
5. IOSIFESCU, M., MIHOC, GH. şi THEODORESCU, R. „Teoria probabilităţilor şi statistica matematică" Ed. tehnică, 1966, p. 317.
6. PIKE, M. C. şi HILL, I. D. Collected Algorithms from CACM, Algorithm 266.
7. SUTTON, T. L. şi MACGREGOR, J. F. Can. J. Chem. Eng., 15, oct. 1977, p. 602.

Intrat în redacţie: 2. IX. 1981

PAUL VASILESCU
IULIANA VOIN
MARIANA STOICA
PETRE NIȚĂ
VASILE GEORGESCU
VALERIA MADOLCIU
ISABELA VÎLCOV

Membrane microporoase din policarbonat „Oltilon". Proprietăți structurale și funcționale

678.673.06

Filme subțiri din policarbonat „Oltilon" au fost bombardate cu fascicule de ioni grei accelerați $^{16}O^{+4}$ și $^{32}S^{+7}$, iradiate cu radiații UV și atacate chimic cu soluții alcaline concentrate, în vederea obținerii de membrane microporoase cu $n = 10^7—10^8$ pori/cm² și $d = 0{,}1—1{,}0$ μm. S-au studiat comparativ caracteristicile structurale și funcționale ale membranelor microporoase obținute, în scopul determinării influenței mărimii masei ionului greu asupra acestora. Aceste membrane microporoase sînt filtre perfecte în domeniul de pH = 3—10. Vitezele de curgere în procesele de sterilizare prin filtrare variază între 0,5 ml/min. cm² și 2,5 ml/min. cm², în funcție de diametrul porilor, iar soluțiile filtrate sînt sterile nepirogene și nemodificate din punct de vedere fizico-chimic.

Thin „Oltilon" polycarbonat films were irradiated with heavy ion beams of accelerated $^{16}O^{+4}$ and $^{32}S^{+7}$, then UV irradiated and chemically treated with alcali concentrated solutions, in order to get microporous membranes with $n = 10^7—10^8$ pores/cm² and $d = 0.1—1.0$ μm. The structural and functional characteristics of microporous membranes were comparatively studied with the aim of revealing the influence of the heavy ion weight. These microporous membranes are pefect filters in the pH range 3—10. The flow rates in the filtration process by sterilization are in the range of 0.5—2.5 ml/min cm², according to the pore diameters, and the filtered solutions are sterile, nonpyrogenical and unmodified with respect to physicochemical properties.

Тонкие пленки из поликарбоната „Oltilon" были подвержены бомбардировке пучками ускоренных тяжелых ионов $^{16}O^{+4}$ и $^{32}S^{+7}$, излучены УФ лучами и обработаны концентрированными щелочными растворами с целью получения микропористых мембран с n $n = 10^7—10^8$ пор/См² и $d = 0{,}1—1{,}0$ μм. Проведено сравнение структурных и функциональных характеристик полученных микропористых мембран с целью определения влияния на них величины тяжелого иона. Такие мембраны являются превосходным фильтром в области pH = 3—10. Скорость течения в процессах стерилизации фильтрацией колеблется от 0,5 мл/мин.см² до 2,5 мл/мин. см², в зависимости от диаметра пор, а отфильтрованные растворы являются стерильными, непирогенными и немодифицированными с физико-химической точки зрения.

Procedeul de obținere a membranelor microporoase prin bombardarea filmelor subțiri din policarbonat „Oltilon" cu ioni grei accelerați $^{16}O^{+4}$, a fost descris într-o lucrare anterioară [1]. Prin acest procedeu se realizează o clasă de filtre ideale în procesele de separare prin filtrare fină și ultrafiltrare, caracterizate prin pori cilindrici cu o distribuție restrînsă a dimensiunilor și o densitate de $10^7—10^8$ pori/cm².

În lucrare autorii își propun să studieze influența mărimii masei ionilor grei asupra proprietăților structurale și funcționale ale membranelor microporoase. În acest scop, filme subțiri din policarbonat Oltilon au fost iradiate, în condițiile descrise anterior, cu ioni grei $^{16}O^{+4}$ și $^{32}S^{+7}$ și au fost analizați comparativ, parametrii structurali și funcționali ai membranelor obținute.

Chim. PAUL VASILESCU, chim. IULIANA VOIN și chim. MARIANA STOICA, ICECHIM — București.
Ing. VASILE GEORGESCU, Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București.
Farm. VALERIA MADOLCIU, Întreprinderea de medicamente — București.
Ing. ISABELA VÎLCOV, Institutul de fizică și inginerie nucleară — București.
Fiz. PETRE NIȚĂ, Întreprinderea de cercetare și producție, piese turnate și forjate pentru aviație — București.

Rezultate și discuții

1. *Proprietăți structurale*

Urmărind comparativ dependența proprietăților structurale morfologice ale membranelor (forma porilor, densitatea și porozitatea), cu parametri ce caracterizează fasciculul de ioni, de timpul de expunere la radiații UV și de timpul de atac chimic, se constată următoarele:

a. În ambele cazuri densitatea de pori și porozitatea cresc cu mărimea fluxului de ioni grei, valorile maxime ale acestora fiind limitate de apariția suprapunerilor de pori. Micrografiile obținute la microscopul electronic cu baleiaj arată că pentru membranele microporoase realizate prin iradiere cu $^{32}S^{+7}$ suprapunerile de pori apar la valori mai mari ale densității, decît la cele iradiate cu $^{16}O^{+4}$. Asfel, în membrane caracterizate printr-o densitate de pori $n = 3 \cdot 10^7$ pori/cm^2 și diametrul mediu al porilor $d = 0{,}3$ μm se constată apariția suprapunerilor de doi pori numai în cazul celor obținute prin bombardare cu $^{16}O^{+4}$ (fig. 1 și 2).
Acest fapt se datorește reducerii fenomenului de împrăștiere a ionilor grei accelerați, prin utilizarea unor ioni cu masa atomică mai mare.

b. Diametrul porilor este determinat de timpul de atac chimic și se mărește cu creșterea acestuia (fig. 3), atît în cazul bombardărilor cu $^{16}O^{+4}$, cît și cu $^{32}S^{+7}$. Așa cum se observă din figura 3, timpul de atac chimic (t_{dev}) se reduce cu 30—40% prin mărirea masei ionilor grei.

c. Forma porilor este influențată de expunerea la radiații UV. Micrografiile probelor neiradiate sau insuficient expuse la radiații UV arată că forma porilor este asemănătoare cu două trunchiuri de con unite prin bazele mici (fig. 4). Urmărind modificările de formă ale porilor în funcție de timpul de expunere la radiații UV, se poate determina o valoare optimă a acestuia la care forma porilor devine cilindrică. Datele experimentale demonstrează faptul că utilizarea unui fascicul de ioni grei cu masa atomică mai mare, pentru producerea microdistrugerilor, conduce la diminuarea timpului optim de expunere

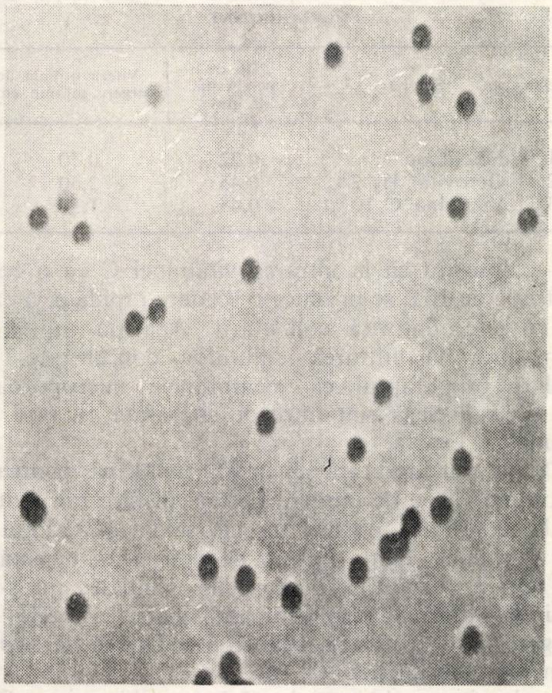


Fig. 1. Micrografia unei membrane microporoase obținută prin bombardare cu $^{16}O^{+4}$, caracterizată prin $n = 3 \cdot 10^7$ pori/cm^2 și $d = 0{,}3$ μm (× 10.000).

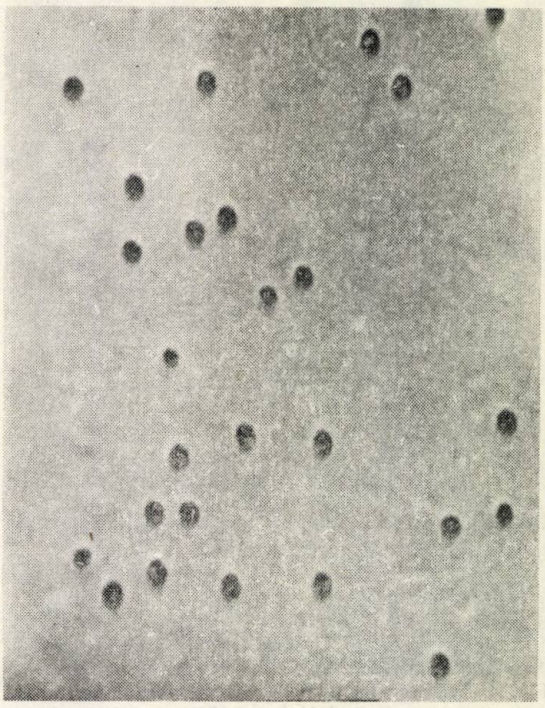


Fig. 2. Micrografia unei membrane microporoase obținută prin bombardare cu $^{32}S^{+7}$, caracterizată prin $n = 3 \cdot 10^7$ pori/cm^2 și $d = 0{,}3$ μm (× 10 000).

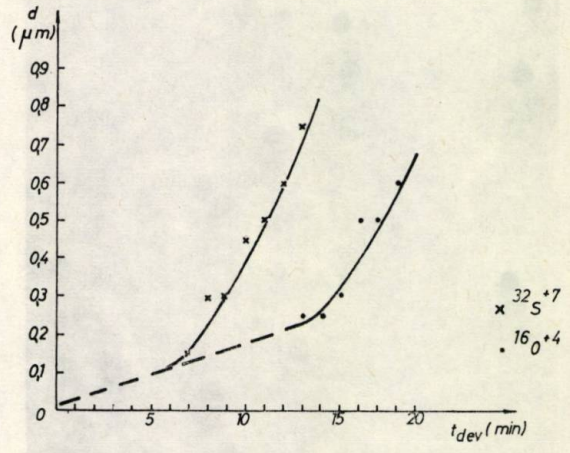


Fig. 3. Variația diametrului mediu al porilor în funcție de timpul de atac chimic:
x — $^{16}O^{+4}$. $^{32}S^{+7}$

la radiații UV cu aproximativ 30%. De asemenea, din micrografiile făcute cu microscopul electronic cu baleiaj se constată aspectul îmbunătățit al pereților porilor (fig. 5).

2. *Proprietăți funcționale*

După cum se știe din literatură [2], o separare bună este asigurată atît de o morfologie potrivită a membranei, cît și de o stabilitate rezonabilă a membranei la temperatura de schimb, o rezistență chimică corespunzătoare la mediul de filtrare, o morfologie intactă a membranei la cicluri umed — uscat ale penetranților și o microstructură nemodificată de variații severe de presiune. În plus, pentru tratamentul ali-

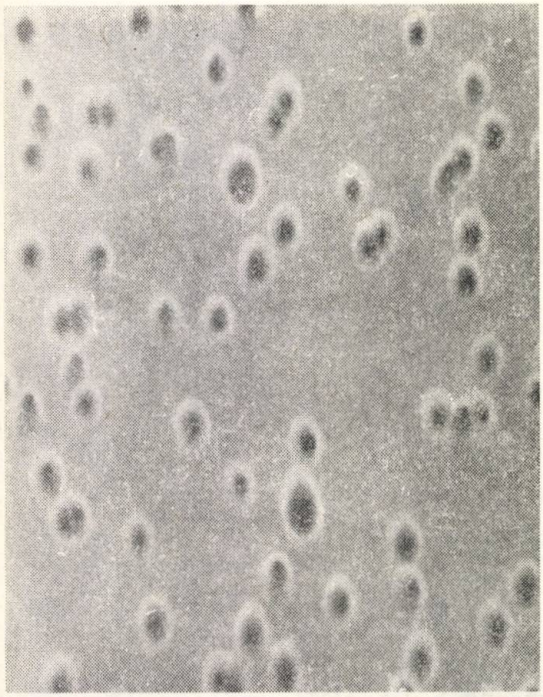


Fig. 4. Micrografia unei feţe de membrană neiradiată cu UV (×10 000).

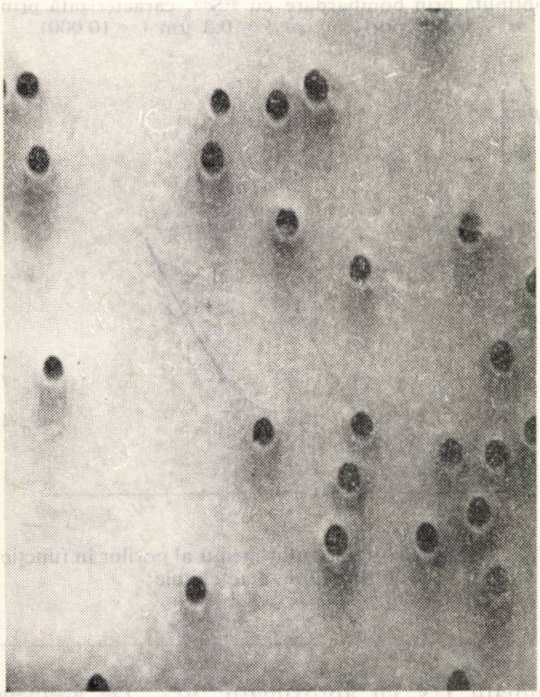


Fig. 5. Micrografia unei membrane obţinute prin iradiere cu $^{32}S^{+7}$ (×10 000).

mentelor şi sterilizarea soluţiilor apoase de medicamente, membrana nu trebuie să fie toxică. Membranele microporoase, fabricate din polimeri sintetici, îndeplinesc în mare parte aceste deziderate.

Transportul penetrantului printr-o membrană microporoasă urmează legea lui Darcy [2]:

$$Q = \frac{kA}{\eta x} \Delta P$$

în care

Q este debitul penetrantului;
A — suprafaţa de filtrare;
x — grosimea membranei;
η — viscozitatea penetrantului;
ΔP — diferenţa de presiune;
k — constanta de permeabilitate, care depinde de numărul, volumul şi morfologia porilor

În lucrare se studiază caracteristicile funcţionale ale membranelor microporoase, care sînt specifice proceselor de sterilizare a soluţiilor apoase de medicamente.

S-a lucrat pe două tipuri de membrană microporoasă, sub formă de discuri cu diametrul de 293 mm şi diametrul mediu al porilor $d = 0{,}22$ μm şi, respectiv, $d = 0{,}45$ μm şi au fost studiate următoarele proprietăţi ale acestora: vitezele iniţiale de curgere, eficienţa la filtrare (gradul de reducere a încărcăturii microbiene), integritatea membranelor în diferite medii filtrate. În cazul cînd filtrările au fost efectuate în condiţii aseptice, membranele au fost sterilizate, în prealabil, prin autoclavare în mediu umed, la 120°C.

Determinarea vitezelor iniţiale de curgere a fost făcută pe instalaţii tip Millipore, la temperatura camerei şi la o diferenţă de presiune de o atmosferă. S-au filtrat trei soluţii apoase de medicamente cu concentraţii şi pH-uri diferite:

— Fosfobion — pe membrane cu $d = 0{,}22$ μm.
— Vitamina C 10% — pe membrane cu $d = 0{,}45$ μm.
— Gerovital H_3 2% — pe membrane cu $d = 0{,}45$ μm.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VITEZELE INIŢIALE DE CURGERE A UNOR SOLUŢII APOASE DE MEDICAMENTE PRIN MEMBRANE MICROPOROASE DIN POLICARBONAT

Nr. crt.	Soluţie	Tip de membrană, d, μm	Viteza iniţială de curgere, ml/min. cm²
1	Fosfobion	0,22	0,50
2	Gerovital H_3 2%	0,45	2,50
3	Vitamina C 10%	0,45	1,50

S-a observat că la filtrarea vitaminei C cu o concentraţie de 10% se produce o scădere rapidă a vitezei de curgere, datorită colmatării. Apariţia rapidă a colmatării, la filtrarea soluţiilor concentrate, se explică prin faptul că membranele microporoase din această clasă sînt filtre de suprafaţă cu pori de geometrie exactă.

Datele din literatură [3] indică faptul că, pentru a se obţine viteze de curgere optime în filtrările industriale, densitatea porilor trebuie să fie de ordinul a 10^8 pori/cm². Deşi ordinul de mărime a densităţii de pori a fost atins în cazurile studiate, nu s-au obţinut valori corespunzătoare pentru vitezele de curgere. Aceste neconcordanţe pot fi puse pe seama următoarelor cauze:

1) densitatea de pori luată în consideraţie a fost calculată din date de microscopie electronică;

2) grosimea filmului polimeric variază pe direcţia de turnare, ceea ce duce la o lărgire a distribuţiei

diametrelor porilor pe suprafaţa membranelor şi chiar la apariţia unor zone cu pori nestrăpunşi;

3) variaţia mărimii fluxului de ioni grei, produsă în cursul aceleiaşi iradieri, are ca efect variaţia densităţii de pori pe suprafaţă (de exemplu, s-a constatat pe o probă, o variaţie a densităţii de la $6 \cdot 10^7$ la $2 \cdot 10^8$ pori/cm^2).

Pentru determinarea eficienţei membranelor s-a efectuat o filtrare, în condiţii aseptice, a soluţiilor injectabile de Fosfobion, pe filtre cu $d = 0{,}22$ μm. Din soluţia filtrată au fost prelevate probe, care au fost supuse analizelor biologice pentru determinarea sterilităţii. Rezultatele au fost conforme cu normele-standard specifice acestor teste.

Menţinerea integrităţii membranelor microporoase, pe un ciclu complet de funcţionare, a fost controlată prin analizarea soluţiilor înainte şi după filtrare, prin spectroscopie în UV şi prin determinări de *p*H. În acelaşi scop s-au efectuat teste în regim static, constînd din determinarea compatibilităţii chimice în diverşi reactivi şi stabilirea domeniului de *p*H în care membrana îşi păstrează intactă structura morfologică.

Compatibilitatea chimică a fost stabilită, conform cu recomandările catalogului Millipore [4], prin expunere statică 72 ore la temperatura camerei şi presiune atmosferică normală. Controlul asupra modificărilor produse în structura morfologică a membranelor s-a făcut prin metoda presiunii bulei [5]. În tabelul 2 se dau rezultatele acestui test, comparativ cu cele obţinute cu membranele microporoase MF-Millipore. Se poate observa că membranele microporoase din policarbonat Oltilon rezistă, în general, la atacul multor acizi şi solvenţi organici şi sînt afectate de hidrocarburi halogenate şi baze tari.

Delimitarea domeniului de *p*H, în care membrana din policarbonat, în regim normal de funcţionare, îşi păstrează caracteristicile structurale iniţiale a fost făcută verificînd integritatea acesteia după 24 ore de imersie în soluţii standardizate de *p*H de la 3 la 10. S-a constatat că diametrele porilor, măsurate înainte şi după imersie prin tehnica presiunii bulei, rămîn constante pe tot domeniul de *p*H verificat.

Inerţia substratului polimeric faţă de soluţiile apoase care îl penetrează a fost, de asemenea, verificată prin analizarea unor soluţii de vitamina C 10% şi Gerovital H_3 2%, prin spectroscopie în UV şi determinări de *p*H. S-a constatat că atît spectrele în UV, cît şi *p*H-urile acestor soluţii nu sînt modificate de substratul polimeric al membranelor.

Concluzii

Datele experimentale cuprinse în această lucrare demonstrează faptul că membranele microporoase din policarbonat Oltilon, obţinute prin bombardarea filmelor subţiri cu ioni grei de masă atomică mai mare, prezintă caracteristici structurale superioare, datorită reducerii suprapunerilor de pori şi îmbunătăţirii formei porilor, şi următoarele proprietăţi funcţionale:

— filtrează cu viteze iniţiale de curgere cuprinse în intervalul 0,5—2,5 ml/min. cm^2;

— funcţionează ca filtre perfecte în domeniul de *p*H = 3—10;

— rezistă la atacul multor acizi şi solvenţi organici şi sînt afectate de hidrocarburi halogenate şi baze tari;

— sînt inerte faţă de soluţiile apoase de medicamente luate în studiu şi produc sterilizarea acestora.

Tabelul 2

COMPATIBILITATEA CHIMICĂ A MEMBRANELOR DIN POLICARBONAT COMPARATIV CU MF-MILLIPORE

Denumirea substanţei	Membrane Millipore	Membrane din policarbonat
Acid acetic glacial	A	R
Acid acetic 5%	R	R
Acetonă	A	A
Hidroxid de amoniu 6N	R	A
Acetat de amil	A	A
Benzen	R	A
Alcool benzilic 4—20%	R	R
Acid boric	R	R
Clorură de sodiu (saturată)	R	R
Alcool butilic	R	R
Acetat de butil	A	A
Tetraclorură de carbon	R	A
Cloroform	R	A
Ciclohexanonă	A	A
Dimetilformamidă	A	A
Dioxan	A	A
Alcool etilic	A	R
Acetat de etil	A	A
Etilen glicol	A	R
Formaldehidă	A	R
Glicerină	R	R
Heliu	R	R
Acid clorhidric conc.	A	R
Hidrogen (gaz)	R	R
Alcool izopropilic	A	R
Alcool metilic	A	R
Clorură de metilen	A	R
Metiletilcetonă	A	A
Metilizobutilcetonă	A	A
Acid azotic conc.	A	R
Nitrobenzen	A	A
Azot (gaz)	R	R
Eter de petrol	R	R
Perclor etilenă	R	A
Fenol (0,5%)	R	A
Piridină	A	A
Hidroxid de sodiu conc.	A	A
Acid sulfuric conc.	A	A
Toluen	R	A
Tricloretan	R	A
Tricloretilenă	R	A
Xilen	R	A
Propilen glicol	—	R
Polietilen glicol 200	—	R
Dietanolamină	—	R

A = atacat; R = rezistent

Bibliografie

1. VASILESCU, P., STOICA, M., VOIN, I., „Procedeu radiochimic de obţinere a membranelor microporoase din policarbonat", comunicare la Cel de-al II-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 1981.
2. FRIEDLANDER, H. Z. Encycl. Polim. Sci. Tehnol. **8**, 1968, p. 620.
3. * * * Nuclepore Catalogue Membrane Filters, 1977, p. 1.
4. * * * Millipore Catalogue 8 Purchasing Guide, 1976, p. 78.
5. * * * Catalog Millipore-Filter Test Methods, 1976.

Intrat în redacţie: 1.IV.1982

ION GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU
ION BALASANIAN
DAMIAN CAPAC

Cercetarea procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier. I

C.Z. 66.094.3: 661.248

În lucrare se prezintă rezultatele cercetării termodinamicii și cineticii procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier. Din calculele termodinamice rezultă că procesul de oxidare se desfășoară cu formare de bioxid de sulf la temperaturi mai mari de 600°C. Interpretarea datelor experimentale referitoare la cinetica procesului arată că viteza procesului global este determinată de viteza unui proces de transformare, în intervalul de temperatură 600—850°C.

The results of the investigations on the thermodynamics and kinetics of the pirite oxidation with iron oxides process are presented. The thermodynamic calculi prove that the oxidation process is carried out with sulphur dioxides at temperatures above 600°C. The interpretation of the experimental data refering to the process kinetics shows that the overall process rate is determined by the rate of the conversion process in the 600—850°C range of temperatures.

В работе представлены результаты исследования термодинамики и кинетики окислительного процесса пиритов окисями железа. Из термодинамических расчётов результирует, что в процессе окисления образуется двуокись серы при температурах, высших 600 °C. Интерпретация экспериментальных данных относительно кинетики процесса показывает, что скорость общего процесса определяет скорость процесса превращения при 600—850 °C.

Procedeele actuale de ardere a piritelor cu aer permit obținerea gazelor sulfuroase diluate în bioxid de sulf. Există procese industriale în care sînt necesare gaze concentrate în bioxid de sulf sau chiar gaze cu 100% SO_2 (fabricarea hidrosulfitului de sodiu, obținerea bioxidului de sulf lichid). Procesul de oxidare a piritelor cu oxizi de fier permite, tocmai, obținerea directă a gazelor sulfuroase concentrate în SO_2, de aceea cercetarea acestui proces prezintă o deosebită importanță, atît teoretică cît și practică.

În literatură există puține date referitoare la acest proces [1—6]. Dintre lucrările apărute, în care se studiază acest proces, se remarcă cercetările efectuate de Malin și Otvaghina [1], care au studiat cinetica arderii piritei cu oxizi de fier în strat fluidizat, folosind ca agent de fluidizare azotul. Ei stabilesc pentru energia aparentă de activare valoarea de 20 500 cal/mol, ceea ce duce la concluzia că viteza procesului este determinată de viteza unui proces de transformare. Cercetările efectuate într-o stație pilot au dus la obținerea bioxidului de sulf la un preț de cost mai scăzut decît pentru cel obținut din gazele de ardere [1].

În Spania au fost efectuate cercetări referitoare la procesul de oxidare a piritelor cu oxizi de fier într-o instalație-pilot în strat fluidizat, folosind ca agent de fluidizare bioxidul de sulf, iar ca oxizi de fier cenușile de pirită [2, 3].

În această lucrare se prezintă studiul termodinamicii și cineticii procesului de oxidare a piritei cu oxizi de fier.

Dr. ing. ION GRIGORIU, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU și ing. ION BALASANIAN, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. DAMIAN CAPAC, Combinatul chimic — Giurgiu.

Mecanismul și modelarea macrocinetică a procesului

Procesul de oxidare a piritelor cu oxizi de fier este un proces chimic industrial tip adsorbție (desorbție), reacție chimică, formare și creștere de germeni [7]. Ecuația caracteristică a procesului, cînd oxizii de fier folosiți sînt cenușile de pirită, este [7]:

$$[Fe\ S_2 + A_1''] s + [Fe_2O_3 + A_2''] s \rightarrow [Fe_3O_4 + A_1'' + A_2''] + [SO_2]_g \quad (1)$$

unde A_1'' reprezintă toți ceilalți componenți ai piritei, iar A_2'' toți ceilalți componenți ai cenușii de pirită.

Reacțiile chimice principale, posibile în sistem, sînt:

$$FeS_2 \rightleftarrows FeS + S \quad (2)$$

$$Fe_2O_3 \rightleftarrows 4Fe_3O_4 + O_2 \quad (3)$$

$$3FeS + 5O_2 \rightleftarrows 3SO_2 + Fe_3O_4 \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} S_2 + O_2 \rightleftarrows SO_2 \quad (5)$$

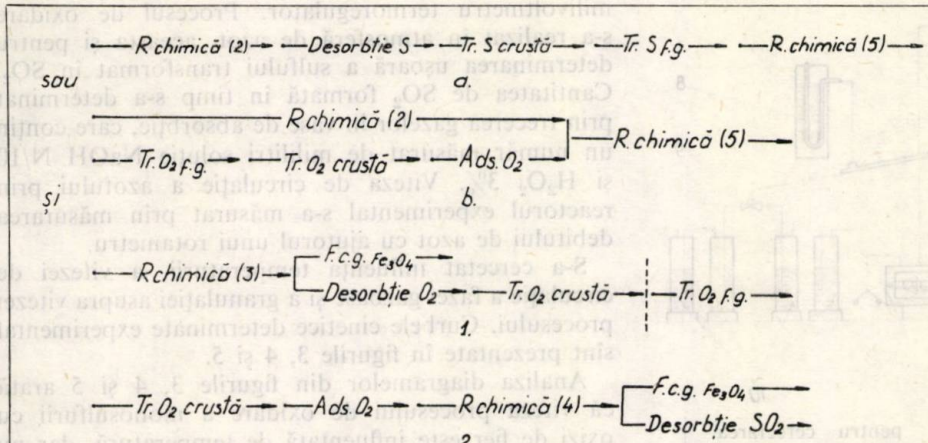


Fig. 1. Structura procesului:
a. Disocierea bisulfurii şi oxidarea sulfului în faza gazoasă; *b.* Disocierea bisulfurii şi arderea sulfului pe suprafaţa de reacţie sau în crustă; *c.* Disocierea Fe_2O_3 şi oxidarea monosulfurii.

Reacţia chimică globală este:

$$FeS_2 + 16Fe_2O_3 \rightleftarrows 11Fe_3O_4 + 2SO_2 \qquad (6)$$

Structura [7] acestui proces este reprezentată în figura 1.

În lucrările noastre anterioare [8—10] cît şi ale altor autori [11—13] s-a stabilit că viteza de oxidare a sulfului rezultat prin disocierea bisulfurii este mult mai mare decît viteza de oxidare a monosulfurii rezultate. Datorită acestui fapt în această primă lucrare se prezintă cercetarea termodinamicii şi cineticii procesului de oxidare a monosulfurii de fier cu oxizi de fier din cenuşe de pirită.

Conform structurii propuse a procesului, reprezentată în figura 1. c, sînt posibile următoarele modele macrocinetice: transferul $O_2(SO)_2$ prin faza gazoasă, transferul $O_2(SO_2)$ prin crusta de oxizi, adsorbţia O_2 — desorbţia $O_2(SO_2)$, reacţiile chimice (3) şi (4), formarea şi creşterea germenilor de Fe_3O_4.

Ecuaţiile modelelor macrocinetice au forma generală:

— Modelul macrocinetic reacţie chimică sau alt proces de transformare (adsorbţia — desorbţia O_2, formarea şi creşterea germenilor de Fe_3O_4);

$$-\frac{dn_{FeS}}{Sd\tau} = \frac{3}{5} KrC^m_{O_2} \qquad (7)$$

— Modelul macrocinetic transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă;

$$-\frac{dnO_2}{Sd\tau} = K^g_{tr} C^g_{O_2} \qquad (8)$$

— Modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi;

$$-\frac{dnO_2}{Sd\tau} = D^*_{O_2} \frac{dCO_2}{dr} \qquad (9)$$

Termodinamica procesului

Reacţia chimică globală a procesului de oxidare a monosulfurii cu oxizi de fier este:

$$FeS + 10Fe_2O_3 \rightleftarrows 7Fe_3O_4 + SO_2 \qquad (10)$$

În sistemul corespunzător ecuaţiei (10), soluţiile solide care se formează avînd o concentraţie variabilă într-un interval îngust de temperatură [14], constanta de echilibru este:

$$Kp = pSO_2 \text{ şi } \ln Kp = -\frac{\Delta_R G°_T}{RT} \qquad (11)$$

Rezultatele calculelor termodinamice pentru reacţia (10) sînt date în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabelul 1 rezultă că reacţia (10) se desfăşoară cu formarea bioxidului de sulf la temperaturi mai ridicate de 600°C.

Metodica cercetării experimentale

Monosulfura de fier, necesară determinărilor experimentale, s-a obţinut prin disocierea termică a piritei într-un cuptor tubular, la temperatura de 600°C, în atmosferă de azot. S-a folosit pirită de flotaţie cu un conţinut de 39,1% sulf util şi s-a obţinut monosulfură de fier cu un conţinut de 21,2% sulf util.

Tabelul 1

t, °C	400	600	800	1000	1100	1200
$\Delta_R G_T$, cal/mol	1244	−8779	−29381	−48433	−58171	−68053
lg P_{SO_2}	−3,97	2,20	5,9	8,3	9,2	10,0
P_{SO_2} ata	1.10^{-4}	16.10^{2}	8.10^{5}	2.10^{8}	$1{,}6.10^{9}$	1.10^{10}

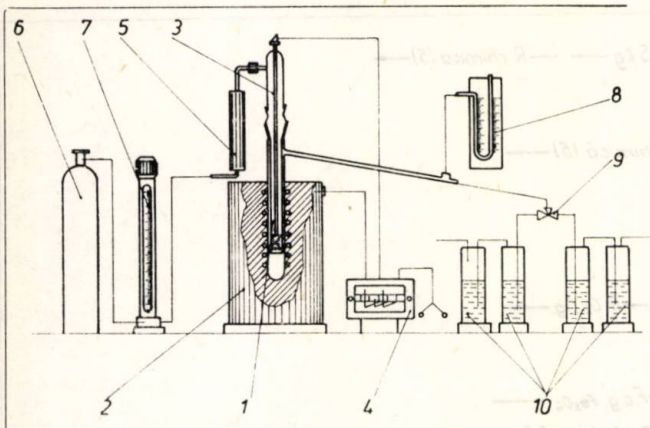


Fig. 2. Instalaţia experimentală pentru cercetarea macrocineticii procesului.

1 — rector cuarţ în strat fix; *2* — cuptor electric; *3* — termocuplu; *4* — milivoltmetru termoregulator; *5* — preîncălzitor; *6* — butelie azot; *7* — rotametru; *8* — manometru; *9* — robinet cu trei căi; *10* — vase de absorbţie.

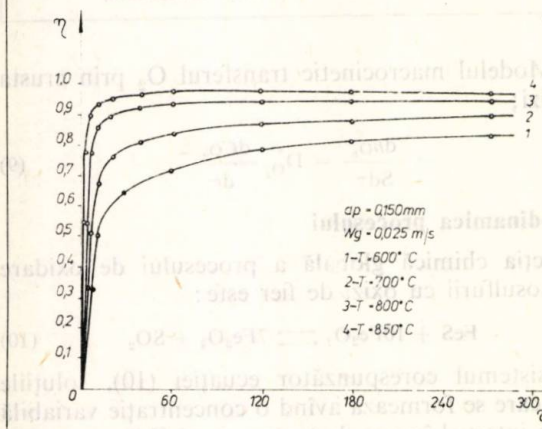


Fig. 3. Variaţia gradului de transformare a sulfului util în funcţie de timp şi temperatură.

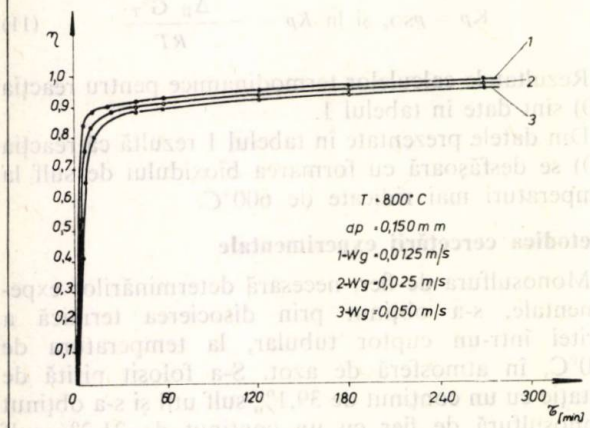


Fig. 4. Variaţia gradului de transformare a sulfului util în funcţie de timp şi viteza de circulaţie a fazei gazoase.

Instalaţia experimentală folosită pentru cercetarea macrocineticii procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier este prezentată în figura 2. În reactorul experimental se realizează un strat fix de granule de cuarţ peste care se introduce amestecul monosulfură — cenuşă de pirită. S-a lucrat cu un exces de oxizi de fier şi anume o cantitate dublu stoichiometrică.

Reglarea temperaturii în stratul fix s-a realizat cu ajutorul unui termocuplu Pt—PtRh, legat la un milivoltmetru termoregulator. Procesul de oxidare s-a realizat în atmosferă de azot, aceasta şi pentru determinarea uşoară a sulfului transformat în SO_2. Cantitatea de SO_2 formată în timp s-a determinat prin trecerea gazelor în vase de absorbţie, care conţin un număr măsurat de mililitri soluţie NaOH N/10 şi H_2O_2 3%. Viteza de circulaţie a azotului prin reactorul experimental s-a măsurat prin măsurarea debitului de azot cu ajutorul unui rotametru.

S-a cercetat influenţa temperaturii, a vitezei de circulaţie a fazei gazoase şi a granulaţiei asupra vitezei procesului. Curbele cinetice determinate experimental sînt prezentate în figurile 3, 4 şi 5.

Analiza diagramelor din figurile 3, 4 şi 5 arată că viteza procesului de oxidare a monosulfurii cu oxizi de fier este influenţată de temperatură, dar nu depinde de viteza de circulaţie a fazei gazoase şi de granulaţia iniţială a particulelor.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale obţinute au fost interpretate prin studiul influenţei temperaturii asupra vitezei globale a procesului. Pentru a pune în evidenţă influenţa temperaturii s-a construit diagrama lg $1/\tau$ — $1/T$, reprezentată în figura 6. Analiza diagramei din figura 6 duce la concluzia că în intervalul de tempe-

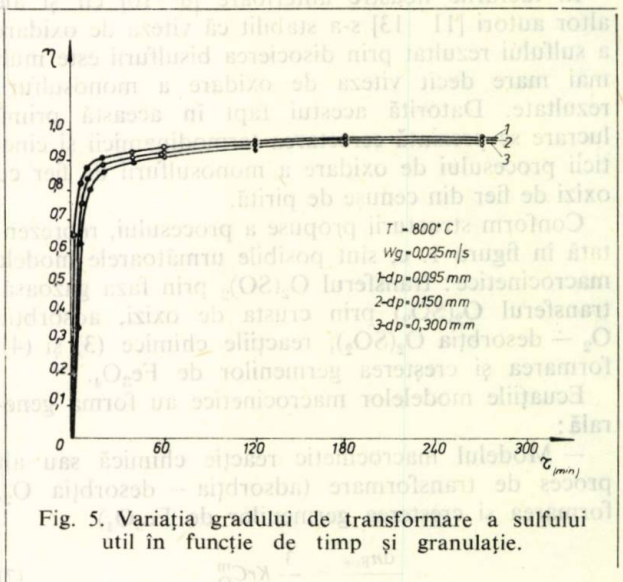


Fig. 5. Variaţia gradului de transformare a sulfului util în funcţie de timp şi granulaţie.

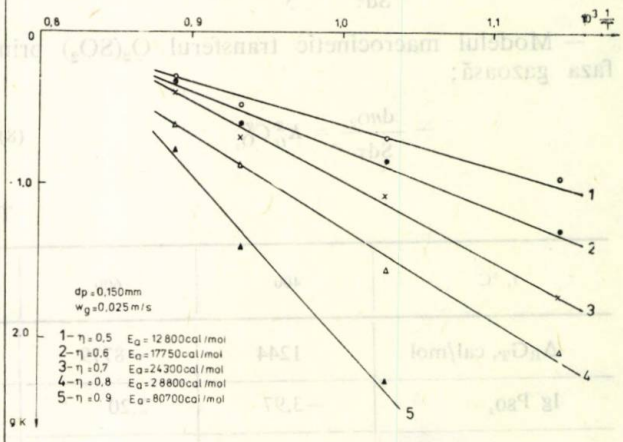


Fig. 6. Diagrama lg $1/\tau$ — $1/T$.

ratură 600—850°C, dependența lg $1/\tau - 1/T$ este reprezentată prin drepte, pentru toate gradele de transformare. Din pantele dreptelor, s-au calculat valorile energiei aparente de activare, valori care sînt independente de temperatură, dar sînt funcție de gradul de transformare. Se observă că toate valorile energiei aparente de activare sînt mai mari de 10 000 cal/mol, ceea ce indică faptul că procesul determinant de viteză este un proces de transformare [15].

Concluzii

În lucrare se prezintă cercetările efectuate în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice ale procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier.

S-a studiat termodinamica reacției de oxidare a monosulfurii de fier, stabilindu-se că aceasta decurge cu formarea bioxidului de sulf la temperaturi mai mari de 600°C.

S-a cercetat influența temperaturii, a vitezei de circulație a fazei gazoase și a granulației asupra vitezei globale a procesului. Prin interpretarea rezultatelor experimentale s-a stabilit că viteza procesului global este determinată de viteza unui proces de transformare în intervalul de temperatură 600—850°C și granulația 0,095—0,300 mm.

Notații

C_{O_2} — concentrația oxigenului, moli/m³
Kr — constanta vitezei de reacție, s^{-1}
K^g_{tr} — coeficientul de transfer prin faza gazoasă, m/s
$D^*_{SO_2}$ — coeficientul de transfer prin crustă, m²/s
dp — diametrul echivalent al granulelor, m
Wg — viteza de circulație a fazei gazoase, m/s
η_{FeS_2} — gradul de transformare a monosulfurii de fier,
τ — timpul, s

Bibliografie

1. MALIN, K. M., OTVAGHINA, M. I. Him. Nauka i Prom., 1957, nr. 2, p. 270.
2. * * * An. real. soc. espanola, fiz. y quim., 1953, nr. 11,
3. * * * An. real. soc. espanola, fiz. y quim., 1955, nr. 5.
4. UCHIYAMA, H. ş.a. Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, **73**, nr. 8, p. 1802.
5. KOREMBERG, G., TARNOVSKAIA, A. N. Him. Prom., 1971, nr. 2, p. 119.
6. KOREMBERG, G. ş.a. Sci. Research Inst. of Fert. and Insectofungicides, 24, nr. 3, 1971.
7. CALISTRU, C., LEONTE, C. Ind. Chimique Belge. Compte Rendu du XXXVI Congrès International de Chimie Industrielle, nr. special, T 32, 1967, p. 756.
8. CALISTRU, C., GRIGORIU, I. Congres Internațional de chimie industrială, București 1970, vol 3, p. 10/17.
9. GRIGORIU, I., CALISTRU, C. Metalurgia, 1974, **26**, nr. 8, p. 532.
10. GRIGORIU I., CALISTRU C. Rev. Chim. 1975, **26**, nr. 2, p. 116.
11. KOWALSKA, B. Przem. Chemizny, **10**, nr. 9, 1954, p. 474.
12. FEFELOV, A. I., LEAPUSTINA, E. M. J. Prikl. Himii, XXXII, nr. 3, 1959, p. 515.
13. MALEȚ, A. M. Him. Prom. 1959, nr. 1, p. 54.
14. AVETISIAN, K. H. Metalurghia cernovoi medi, Metalurghizdat, 1954.
15. FRANK-KAMENEȚKII A. A. Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetike, Moskwa, Izd. Nauka, 1967.

Intrat în redacție: 27. VI. 1981

brevete

PROCEDEU CONTINUU DE PREPARARE A 2,6-DIETIL-2'-CLOR-N-METOXIMETILACETANILIDEI

BREVET R.S.R. nr. 74967

Invenția se referă la un procedeu continuu de preparare a 2,6-dietil-2'-clor-N-metoximetilacetanilidei, substanța activă a erbicidului cunoscut sub denumirea de alaclor.

Prin procedeul conform invenției, un amestec format din 2,6-dietil-2'-clor-N-clormetilacetanilidă și metanol, în raport molar de 1 : 3,5, eventual, în mediu de solvent organic inert este încălzit la 65—70°C, într-o coloană de reacție, apoi este tratat continuu cu amoniac gazos, sub agitare. Metanolul rezultat la vîrful coloanei de reacție este deversat continuu pe la partea superioară a coloanei, iar amestecul este prelucrat, în vederea separării produsului de reacție.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— permite realizarea unei productivități ridicate a instalației;

— permite obținerea unui randament ridicat de produs finit, de calitate corespunzătoare;

— oferă o tehnologie simplă, cu consum redus de energiet prezentînd posibilități de automatizare, ușor de realiza, în instalații industriale.

Dosar nr. 93309
Data înregistrării: 24.02.1978
Data publicării: 30.09.1980
Int. Cl²: CO7C103/20
Titular: Combinatul chimic—Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU DE OBȚINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU

BREVET R.S.R. nr. 74535

Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxidului de magneziu.

Prin procedeul descris în invenție, dolomita calcinată este tratată la temperatura de 40—60°C, cu ape reziduale obținute de la fabricarea acidului fosforic, prin atacul nitric al rocii fosfatice, care conține amoniac liber, azotat de calciu, magneziu și amoniu, după care din suspensia obținută se recuperează amoniacul prin antrenare cu vapori de apă, apoi suspensia este supusă carbonatării cu gaze care conțin 35—40% CO_2 și 60% N_2. Se obține un precipitat de carbonați de calciu și magneziu, din care cu ajutorul varului dolomitic este precipitat hidroxidul de magneziu, care se separă, se spală, se usucă și se calcinează la oxid de magneziu.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea simultană a oxidului de magneziu și a îngrășămintelor complexe azot — fosfor fără poluare suplimentară cu ioni nitrici a efluenților;

— permite recuperarea amoniacului din apele reziduale;

— evită poluarea cu amoniac a efluenților;

— flux tehnologic simplu independent de fluxul tehnologic de obținere a acidului fosforic;

— se obține produs de calitate superioară.

Dosar nr. 92907
Data înregistrării: 16.01.1978
Data publicării: 30.05.1980
Int. Cl³: CO1F5/06
Titular: Combinatul chimic—Craiova

DUMITRU JIANU

Activarea soluțiilor de carbonat de potasiu folosite la absorbția dioxidului de carbon din gaze

C.Z. 66.07: 661.97

Prima parte a lucrării cuprinde o clasificare a activatorilor după natura organică sau anorganică și după caracterul acid sau bazic. În continuare, se face o expunere a mecanismului de absorbție a CO_2 în favoarea căruia se aduce încă un argument.
A doua parte a lucrării prezintă comportarea unor activatori la regenerarea soluțiilor de K_2CO_3, carbonatate. S-au studiat următorii activatori: As_2O_3, acidul aminoacetic (glicina) monoetanolamina, dietanolamină, morfolina și glicerina.

The first part of the work includes a classification of the promotors according to their organic or inorganic nature and according to their acid or basic character. Further on, CO_2 absorption mechanism description is done and another argument is brought in its favour. The second part of the work describes the behaviour of some promoters for carbonated K_2CO_3 solutions regenerations. As_2O_3, aminoacetic acid (glycocoll) monoethanolamine, diethanolamine, morpholine and glycerol were studied.

Первая часть работы содержит классификацию активаторов по их органической или неорганической природах и по кислотному или основному признаку. Далее, излагается механизм абсорбции CO_2 в пользу которого приводится дополнительный аргумент. Во второй части работы описывается поведение некоторых активаторов при регенерировании карбонатированных растворов K_2CO_3. Были изучены следующие активнаторы: As_2O_3, аминоуксусная кислота (глицин), моноэтаноламин, диэтаноламин, морфолин и глицерин.

Îndepărtarea CO_2 dintr-un amestec gazos prin absorbția în soluții fierbinți de K_2CO_3 activate s-a impus în ultimul timp datorită avantajelor sale:

— capacitate mare de absorbție;

— regenerarea ușoară a soluțiilor carbonatate.

În soluțiile de carbonat de potasiu viteza de absorbție a CO_2 este relativ mică [1]; prin adăugarea de activatori viteza de absorbție și capacitatea de absorbție a soluțiilor de K_2CO_3 crește foarte mult.

În prezent se cunosc mulți activatori de natură organică sau anorganică, cu caracter acid sau bazic. Dintre activatorii de natură organică se menționează:

— din grupa aminelor organice: monoetanolamine (MEA), dietanolamina (DEA), metilaminoetanol (MAE), etilaminoetanol (EAE), morfolina, 2,6-dimetilmorfolina (DMM), monoizopropanolamina (MIPA), di-izopropanolamina (DIPA), piperidina, N-metilpirolidona și altele;

— din grupa alcoolilor: metanolul, etanolul, etilenglicolul și glicerina;

— din grupa zaharurilor: dextroza, levuloza, lactoza etc;

— alți activatori de natură organică: formaldehida, care în soluție apoasă se hidratează sub formă de $CH_2(OH)_2$ care este un acid slab;

— acidul aminoacetic (glicina) — care în soluție de K_2CO_3 formează anionul glicinat [3, 4].

Activatorii de natură anorganică sînt în general acizi slabi: acidul arsenios, acidul selenic, acidul teluric, amino-boranții, acidul hipocloros, acidul hipobromos etc.

În cazul ultimilor doi acizi [5] activarea se poate realiza prin introducerea în gaz a unor cantități mici de clor sau brom; aceștia fiind unii dintre cei mai puternici activatori.

Valorile constantelor de viteză a multora dintre activatorii enumerați, se găsesc în lucrarea [2].

Cel mai puternic activator este enzima anhidraza carbonică [6] care se găsește în sînge (greutatea moleculară $3 \cdot 10^4$).

Absorbția CO_2 în soluții de K_2CO_3 activate

Procesul de absorbție a CO_2 în soluții de K_2CO_3 activate este un proces complex, deoarece peste fenomenele de transfer de masă din faza gazoasă și faza lichidă se suprapune reacția chimică din faza lichidă la care participă și activatorul. Referitor la acest proces, au fost date mai multe explicații [3, 7]; mecanismul bazat pe reacția chimică simultană dintre CO_2 dizolvat și ionii OH^- pe de o parte, și dintre CO_2 și activator pe de altă parte, corespunde mai bine realității [4, 8].

Chim. DUMITRU JIANU, Centrul de cercetare pentru îngrășăminte chimice, Craiova.

Efectul combinat al transferului de masă şi al reacţiei chimice se tratează în cadrul teoriei reînnoirii suprafeţei de penetraţie [9]. Se consideră că reacţia are loc la suprafaţa lichidului între CO_2 care a difuzat şi ionul OH^- şi o moleculă de amină conform reacţiilor:

$$CO_2 + OH^- \xrightarrow{K_{OH}} HCO_3^- \quad (1)$$

$$CO_2 + OH^- + R - R' - NH \xrightarrow{K_{AM}} R - R'NCOO^- + H_2O \quad (2)$$

Acidul aminocarbonic format este complet disociat în soluţia puternic alcalină. Suprafaţa de lichid se consideră că este reînnoită mereu cu o viteză constantă, iar produsele de reacţie ajung la echilibru cu concentraţia din restul soluţiei.

Activatorii cu caracter acid sînt în general acizi slabi, care în soluţiile de K_2CO_3 disociază punînd în libertate anionul. Efectul catalitic este dat numai de anionul acidului [10, 11] nu şi de acidul nedisociat; şi în acest caz are loc o reacţie competitivă între CO_2 şi ionii OH^- şi anionii A^-;

$$CO_2 + OH^- \xrightarrow{K_{OH}} HCO_3^- \quad (3)$$

$$CO_2 + H_2O + A^- \xrightarrow{K_A} HCO_3^- + HA \quad (4)$$

Pe măsură ce dioxidul de carbon se absoarbe, *p*H-ul soluţiei scade, astfel că într-un ciclu de absorbţie — desorbţie a soluţiilor de K_2CO_3, *p*H-ul soluţiei variază între 11—9. Majoritatea activatorilor reacţionează după unul din cele două mecanisme prezentate.

Mulţi dintre activatorii prezentaţi au fost studiaţi iar în literatură se pot găsi multe din caracteristicile lor. Pentru compararea lor se pot folosi constantele de viteză [2, 12—14], dar trebuie precizat că s-au întîlnit şi neconcordanţe între valorile constantelor de viteză pentru acelaşi activator publicate de autori diferiţi [2]. Pînă în prezent doar un număr relativ mic de activatori au fost folosiţi la scară industrială şi deţin mărci de fabrică sub denumirea de: Giammarco — Vetrocoke, Benfield, Catacarb, Carsol etc.

Regenerarea soluţiilor de K_2CO_3 carbonatate

Regenerarea soluţiilor de K_2CO_3 carbonatate se realizează în instalaţiile industriale prin fierbere, după ce a avut loc destinderea lor de la presiunea din sistem la o presiune apropiată de presiunea atmosferică. La desorbţia CO_2 din soluţiile carbonatate au loc reacţiile (1—4) în sens invers. Aşa cum s-a arătat în literatura de specialitate există multe studii referitoare la comportarea activatorilor la absorbţie; referitor la desorbţie există mai puţine studii. De aceea în continuare se studiază comportarea la regenerare a următorilor activatori: As_2O_3, glicina, MEA, DEA, morfolină, glicerină. Realizarea unor determinări calorimetrice, privind desorbţia CO_2 legat chimic din soluţiile de K_2CO_3, ridică multe probleme deoarece odată cu CO_2 pleacă din soluţie şi vaporii de apă. Deci este vorba de o cantitate de căldură necesară descompunerii compuşilor ($KHCO_3$ şi combinaţia dintre CO_2 şi activator) şi de o cantitate de căldură preluată de vaporii de apă care însoţesc CO_2 desorbit. Din aceste motive s-a ales o cale simplă de a studia comportarea unor activatori: aceasta constă în fierberea soluţiilor şi măsurarea fie a timpului cît durează fierberea, fie a volumului de condens rezultat din condensarea vaporilor de apă.

Partea experimentală

În experienţele efectuate s-a ales a doua variantă adică măsurarea cantităţii de solvent evaporat.

Fierberea s-a realizat într-un balon cu două gîturi prevăzut cu refrigerent descendent răcit cu apă; încălzirea s-a realizat cu ajutorul unei plite electrice cu agitator electromagnetic, iar condensul s-a colectat într-un cilindru gradat.

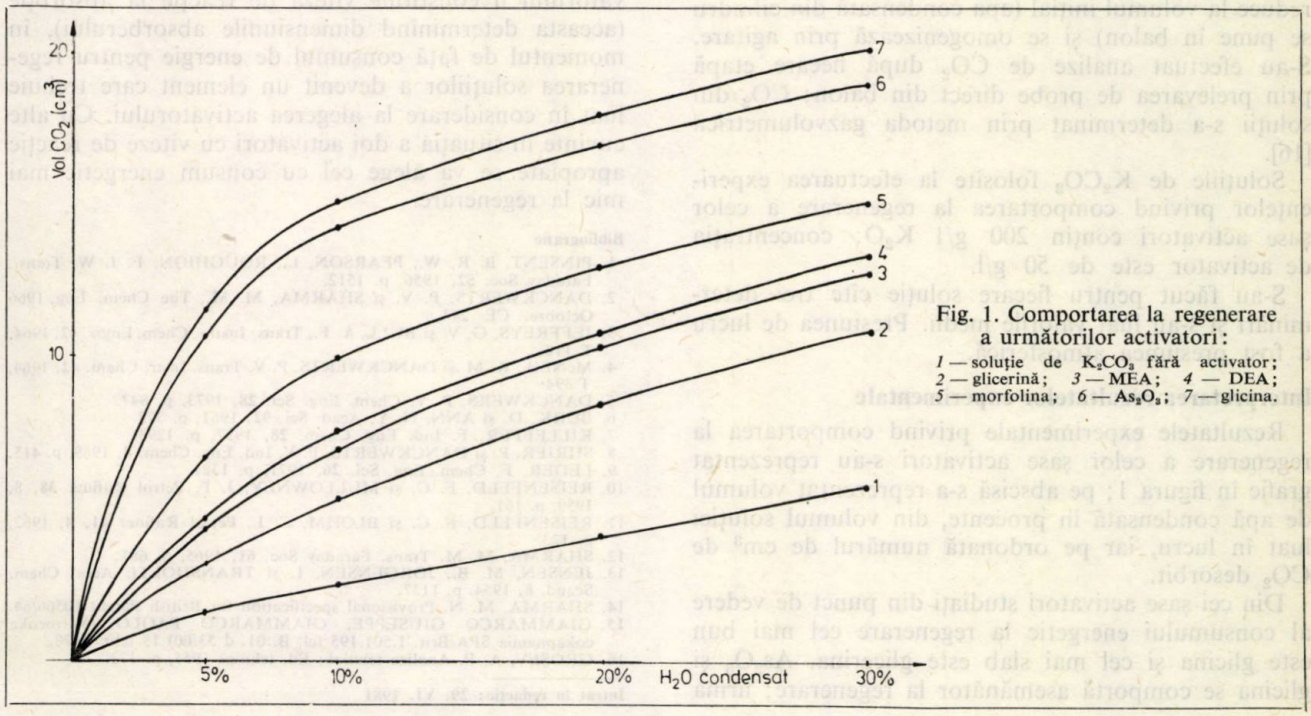


Fig. 1. Comportarea la regenerare a următorilor activatori:
1 — soluţie de K_2CO_3 fără activator; *2* — glicerină; *3* — MEA; *4* — DEA; *5* — morfolina; *6* — As_2O_3; *7* — glicina.

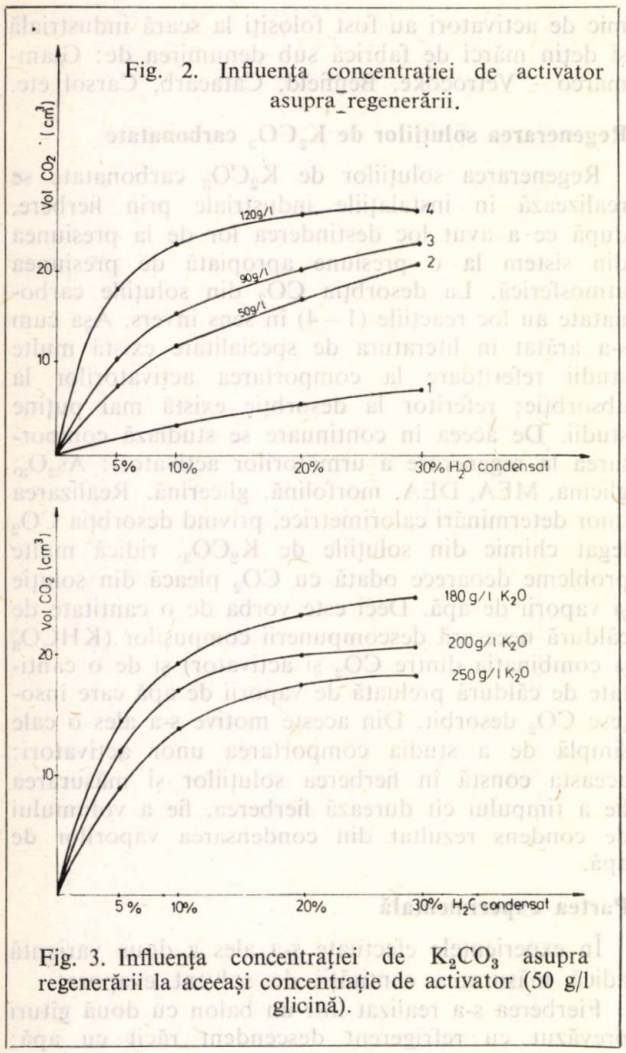


Fig. 2. Influența concentrației de activator asupra regenerării.

Fig. 3. Influența concentrației de K_2CO_3 asupra regenerării la aceeași concentrație de activator (50 g/l glicină).

S-a procedat la distilarea a 5, 10, 20 și 30% din volumul de soluție luat în lucru. Înainte de recoltarea probelor, volumul de soluție din balon se reduce la volumul inițial (apa condensată din cilindru se pune în balon) și se omogenizează prin agitare. S-au efectuat analize de CO_2 după fiecare etapă prin prelevarea de probe direct din balon; CO_2 din soluții s-a determinat prin metoda gazvolumetrică [16].

Soluțiile de K_2CO_3 folosite la efectuarea experiențelor privind comportarea la regenerare a celor șase activatori conțin 200 g/l K_2O; concentrația de activator este de 50 g/l.

S-au făcut pentru fiecare soluție cîte trei determinări și s-au luat valorile medii. Presiunea de lucru a fost presiunea atmosferică.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Rezultatele experimentale privind comportarea la regenerare a celor șase activatori s-au reprezentat grafic în figura 1; pe abscisă s-a reprezentat volumul de apă condensată în procente, din volumul soluției luat în lucru, iar pe ordonată numărul de cm^3 de CO_2 desorbit.

Din cei șase activatori studiați din punct de vedere al consumului energetic la regenerare cel mai bun este glicina și cel mai slab este glicerina. As_2O_3 și glicina se comportă asemănător la regenerare; firma Giammarco — Vetrocoke a început să înlocuiască As_2O_3 cu glicina în instalațiile industriale [15].

A fost studiată influența concentrației de activator asupra regenerării. Rezultatele experiențelor sînt redate în figura 2, unde curba 1 reprezintă soluția de K_2CO_3 de concentrație 200 g/l K_2O neactivată, iar curbele 2, 3, 4 reprezintă soluțiile de K_2CO_3 activate cu 50, 90 și, respectiv, 120 g/l glicină.

Odată cu creșterea concentrației de activator crește capacitatea de desorbție dar apar o serie de probleme: crește punctul de salifiere, crește viteza de coroziune etc.

De asemenea a fost studiată și influența concentrației de K_2CO_3 la aceeași concentrație de activator asupra regenerării. Rezultatele experiențelor folosind 50 g/l glicină și concentrații diferite de K_2CO_3 sînt redate în figura 3; se observă că gradul de regenerare scade cu creșterea concentrației de K_2CO_3. Aceasta vine în sprijinul mecanismului reacției simultane; prin creșterea concentrației de K_2CO_3 crește concentrația de ioni OH^- din soluție, deci se va forma mai mult $KHCO_3$ care se descompune mai greu decît combinația dintre CO_2 și activator.

De asemenea această experiență arată că atunci cînd se concentrează soluțiile de spălare a CO_2 în instalațiile industriale în timpul funcționării, raportul dintre K_2CO_3 și activator trebuie să rămînă constant pentru a nu se produce perturbații în sistem; nu este indicat să se introducă cele două substanțe separat în soluția din sistem în timpul funcționării instalației.

Concluzii

1. Numărul mare de activatori studiați pînă în prezent pentru soluțiile de K_2CO_3 utilizate la absorbție CO_2 din gaze a determinat să se facă o clasificare după natura și caracterul lor.

2. Prin rezultatele experimentale redate în figura 3 se verifică mecanismul reacției simultane.

3. În general elementul principal la alegerea activatorului îl constituie viteza de reacție la absorbție (aceasta determinînd dimensiunile absorberului), în momentul de față consumul de energie pentru regenerarea soluțiilor a devenit un element care trebuie luat în considerare la alegerea activatorului. Cu alte cuvinte în situația a doi activatori cu viteze de reacție apropiate se va alege cel cu consum energetic mai mic la regenerare.

Bibliografie

1. PINSENT, B. R. W., PEARSON, L., ROUGHION, F. J. W. Trans., Faraday Soc. **52**, 1956, p. 1512.
2. DANCKWERTS, P. V. și SHARMA, M. M., The Chem. Eng. 1966 Octobre, CE 244.
3. JEFFREYS, G. V. și BULL, A. F., Trans. Instre. Chem. Engrs. **42**, 1964. T 118.
4. McNEIL, K. M .și DANCKWERTS, P. V. Trans. Instr. Chem. **42**, 1964, T 394.
5. DANCKWERS, P. V. Chem. Eng. Sci. **28**, 1973, p. 847.
6. BURK, D. și ANN, N. Y. Acad. Sci. **92**, 1961, p. 372.
7. KILLEFFER, F. Ind. Eng. Chem. **28**, 1937, p. 1293.
8. SHRIER, P. și DANCKWERTS, P. V. Ind. Eng. Chem. **8**, 1969, p. 415.
9. LEDER, F. Chem. Eng. Sci. **26**, 1971, p. 1381.
10. REISENFELD, F. C. și MULLOWNEY, J. F. Petrol Rafiner **38**, 8, 1959, p. 161.
11. REISENFELD, F. C. și BLOHM, C. L. Petrol Rafiner **41**, 4, 1962, p. 123.
12. SHARMA, M. M. Trans. Faraday Soc. **61**, 1965, p. 681.
13. JENSEN, M. B., JORGENSEN, I. și TRANSHOLTE Acta. Chem. Scand. **8**, 1954. p. 1137.
14. SHARMA, M. N. Provisional specification for British Patent 10566/64.
15. GIAMMARCO GIUSEPPE, GIAMMARCO PAOLO (Vetrocoke cokapnamia SPA/Brit. 1.501.195 (cl. B. 01. d 53/00) 15 febr. 1978.
16. GROȘEV, A. P. Analiza tehnică; Ed. tehnică 1955, p. 372.

Intrat în redacție: 29. VI. 1981

ŞTEFAN UNGUREANU
CORNELIU PETRILA

Analiza de sensibilitate a unui reactor chimic în raport cu mărimile de comandă

C.Z. 66.023.23

Se prezintă baza teoretică şi algoritmul de calcul al analizei de sensibilitate a unui sistem dinamic în raport cu mărimile de comandă, dezvoltîndu-se cazul comenzilor cu abateri variabile în timp. Ca aplicaţie, se determină sensibilitatea stării unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, pentru producerea hexaminei la modificări ale mărimilor de comandă variabile în timp după o funcţie sinusoidală, prin calcularea matricilor funcţiilor de sensibilitate.

The thooretical basis and the sensibility analysis calculus algorithm of a dynamic system, function of the monitoring values are described, developing the case of the monitoring values with time variable abatements. As an application, the state sensibility of a nonisothermal continuous reactor, with perfect mixing was determined for the production of hexamine with modifications of the time variable monitoring values, according to a sinusoidal function, by calculating the sensibility functions matrix.

Излагаются теоретическая основа и расчетный алгоритм анализа чувствительности динамической системы по отношению к величинам управления. Особое внимание уделяется управлению с переменными отклонениями во времени. В качестве примера определяется чувствительность состояния реактора непрерывного действия с идеальным смешением, неизотермического, для производства гексамина, к изменению величин управления, переменных во времени по синусоидальной функции. расчетом матриц функций чувствительности,

Forma generală a modelului matematic al unui sistem, sub forma ecuaţiei vectoriale de stare este:

$$\dot{\overline{x}}(t) = \overline{f}(\overline{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}(t), t) \quad (1)$$

cu condiţia iniţială:

$$\overline{x}(t_0) = \overline{x_0} \quad (2)$$

unde:

$\overline{x}(t)$ este vectorul de stare, cu „n" componente;
$\overline{u}(t)$ — vectorul mărimilor de comandă, cu „1" componente;
$\overline{p}(t)$ — vectorul parametrilor, cu „m" componente;
$\overline{f}$ — vectorul funcţiilor f, continue şi satisfăcînd condiţia lui Lipschitz, cu „n" componente;
t — timpul.

Pentru valorile nominale neperturbate ale stării iniţiale $\overline{x_0}$, ale parametrilor $\overline{p}$ şi comenzii $\overline{u}$, soluţia ecuaţiei vectoriale (1) este $\overline{x}(\overline{x_0}, \overline{u}(t), \overline{p}(t), t) = \overline{x}(t)$.

Analiza de sensibilitate a unui sistem poate fi făcută în raport cu:

— vectorul de stare, $\overline{x}(t)$, în particular cu vectorul stării iniţiale, $\overline{x_0}$;
— vectorul parametrilor, $\overline{p}(t)$ (aşa-numita „sensibilitate parametrică");
— vectorul mărimilor de comandă, $\overline{u}(t)$.

În studiul sistemelor dinamice specifice ingineriei chimice, analiza de sensibilitate, dezvoltată şi utilizată iniţial în automatică [1—3], este introdusă pentru prima oară de C h a n g şi W e n [4], pentru determinarea efectelor variaţiilor parametrilor asupra funcţiei obiectiv optimale şi asupra deciziilor optimale într-o problemă de optimizare a exploatării unui reactor tubular, rezolvată pe baza principiului maximului al lui Pontryagin. O trecere în revistă a lucrărilor publicate care tratează subiecte privind utilizarea teoriei analizei de sensibilitate în studiul optimizării sistemelor din ingineria chimică este făcută de D i t t m a r ş.a. [5, 6]. În afara problemelor de optimizare, puţine lucrări tratează sensibilitatea parametrică a sistemelor chimice dinamice [7, 8], precum şi sensibilitatea acestora în raport cu starea iniţială [9] sau cu mărimile de comandă [10]. Toate aceste cercetări pleacă de la ipoteza apariţiei unor abateri iniţiale constante ale parametrilor, mărimilor de stare iniţiale sau comenzilor şi urmăresc influenţa abaterilor considerate asupra stării sistemului.

Dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU şi ing. CORNELIU PETRILA, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

În sistemele chimice industriale însă, atît parametrii de exploatare cît şi, mai ales, valorile mărimilor de comandă suferă abateri care variază în timp. Chiar dacă anumite mărimi sînt stabilizate prin bucle de reglare automată, valorile reglate oscilează, de obicei, în timp, în jurul valorilor prescrise corespunzătoare.

În consecinţă, pentru o apropiere de realitatea industrială, se impune studiul sensibilităţii stării sistemelor la abateri variabile în timp a parametrilor şi a mărimilor de comandă. Deoarece funcţiile de sensibilitate ale stării în aceste cazuri depind de tipul funcţiilor de timp după care variază modificările parametrilor şi comenzilor, pentru studiu se aleg funcţii de timp care să aproximeze suficient de bine pe cele reale.

În această lucrare se prezintă baza teoretică a calculului matricelor funcţiilor de sensibilitate şi a sensibilităţilor adimensionale ale stării unui sistem în raport cu mărimile de comandă cu abateri variabile de în timp. Algoritmul sistematizat aici este aplicabil prin particularizare şi la cazul comenzilor cu abateri constante.

Ca aplicaţie numerică se determină matricele funcţiilor de sensibilitate ale unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, în regim dinamic în raport cu mărimile de comandă ale căror abateri variază în timp după o funcţie sinusoidală.

Analiza de sensibilitate a unui sistem în regim dinamic în raport cu mărimi de comandă cu abateri iniţiale constante [10]

Matricea funcţiilor de sensibilitate a sistemului descris de ecuaţia (1) cu condiţia iniţială (2) este definită:

$$\overline{\overline{S}}_u^x(t) = \left[\lim_{\Delta u_j \to 0} \frac{x_i(\overline{x_0}, u_1, u_2, \ldots, u_j + \Delta u_j, \ldots, u_l, \overline{p}, t) - x_i(\overline{x_0}, \overline{u}, \overline{p}, t)}{\Delta u_j}\right] = \left[\frac{\partial x_i}{\partial u_j}\right], \quad (3)$$

$$i = 1, 2, \ldots n; \; j = 1, 2, \ldots l$$

şi reprezintă soluţia ecuaţiei diferenţiale matriceale:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}_u^x(t) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}(t), t)\,\overline{\overline{S}}_u^x(t) + \overline{\overline{F}}_u(\bar{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}(t), t) \quad (4)$$

însoţită de condiţia iniţială:

$$\overline{\overline{S}}_u^x(t_0) = \overline{\overline{0}} \quad (5)$$

În relaţia (4) $\overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}(t), t)$ şi $\overline{\overline{F}}_u(\bar{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}(t), t)$ sînt, respectiv, matricea Jacobiană a funcţiei vectoriale $\overline{f}$ în raport cu $\bar{x}(t)$ şi cu $\overline{u}(t)$.

Matricea funcţiilor de sensibilitate $\overline{\overline{S}}_u^x$ permite corelarea directă a abaterii stării în timp, $\overline{\Delta_u x(t)}$, cu variaţia iniţială constantă a comenzii $\overline{\Delta u_0}$ care provoacă această abatere, în întreg domeniul de existenţă:

$$\overline{\Delta_u x} = \overline{\overline{S}}_u^x(t)\,\overline{\Delta u_0} \quad (6)$$

Analiza de sensibilitate a unui sistem în regim dinamic în raport cu mărimi de comandă cu abateri variabile în timp

Plecînd de la modelul matematic al sistemului descris prin ecuaţia vectorială de stare (1) însoţită de condiţia iniţială (2) se consideră că fiecare mărime de comandă se abate de la valoarea nominală u_j cu $\Delta u_j(t)$, $j = 1, 2, \cdots 1$, devenind $u_j + \Delta u_j(t)$, în care $\Delta u_j(t)$ are forma:

$$\Delta u_j(t) = \varepsilon_j \cdot v_j(t), \; j = 1,2,\cdots 1 \quad (7)$$

aici $v_j(t)$ este o funcţie de timp, integrabilă şi uniform mărginită;

ε_j — o constantă.

Vectorul abaterilor funcţie de timp a mărimilor de comandă de la valorile nominale (prescrise), $\overline{\Delta u}(t)$ se poate scrie în forma generală:

$$\overline{\Delta u}(t) = \overline{\overline{w}}(t) \cdot \overline{\varepsilon} \quad (8)$$

în care:

$\overline{\varepsilon}$ este vectorul constantelor ε_j, $j = 1, 2, \cdots 1$

$\overline{\overline{w}}(t)$ este matricea pătrată ale cărei elemente sînt funcţiile:

$$w_{i,j}(t) = \delta_{i,j} \cdot v_j(t), \quad i,j = 1,2,\cdots 1$$

$\delta_{i,j}$ fiind simbolul Kronecker;

$\overline{v}(t)$ este vectorul funcţiilor de timp $v_j(t)$, $j = 1,2,\cdots 1$.

Dacă $\overline{u}$ devine $\overline{u} + \overline{\overline{w}}(t) \cdot \overline{\varepsilon}$, traiectoria perturbată a stării sistemului, $\bar{x}(t) + \overline{\Delta x}(\overline{v}(t), \overline{\varepsilon}, t)$, este soluţia ecuaţiei vectoriale:

$$\dot{\bar{x}}(t) + \dot{\overline{\Delta x}}(\overline{v}(t), \overline{\varepsilon}, t) = \overline{f}(\bar{x}(t) + \overline{\Delta x}(\overline{v}(t), \overline{\varepsilon}, t), \overline{u} + \overline{\overline{w}}(t) \cdot \overline{\varepsilon}, \overline{p}, t) \quad (9)$$

Dezvoltînd membrul drept al ecuaţiei (9) în serie Taylor şi reţinînd termenii liniari, se obţine:

$$\dot{\overline{\Delta x}}(\overline{v}(t), \overline{\varepsilon}, t) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t), \overline{u}(t), \overline{p}, t) \cdot \overline{\Delta x}(\overline{v}(t), \overline{\varepsilon}, t) + \overline{\overline{F}}_u(\bar{x}(t), \overline{u}, \overline{p}, t) \cdot \overline{\overline{w}}(t) \cdot \overline{\varepsilon} \quad (10)$$

Se defineşte matricea funcţiilor de sensibilitate, matricea derivatelor funcţionale:

$$\overline{\overline{S}}_u^x(\bar{v}(t),\ t) =$$

$$= \left[\lim_{\varepsilon_j \to 0} \frac{x_i(\bar{x}_0,\ u_1,\ u_2, \cdots u_j + \varepsilon_j \cdot v_j(t), \cdots, u_1,\ \bar{p},\ t) - x_i(\bar{x}_0,\ \bar{u},\ \bar{p},\ t)}{\varepsilon_j}\right] = \left[\frac{\partial x_i}{\partial u_j}\right], \quad i = 1,2,\cdots n; \quad j = 1,2,\cdots,1 \qquad (11)$$

Pentru valori mici ale constantelor ε_j, influenţa funcţiilor $v_j(t)$ asupra mărimilor de stare ale sistemului se poate determina cu relaţia aproximativă:

$$\overline{\Delta_u x} = \overline{\overline{S}}_u^x(v(t),\ t)\cdot\bar{\varepsilon} \qquad (12)$$

Din ecuaţiile (10) şi (12) se obţine ecuaţia diferenţială matriceală de sensibilitate:

$$\overline{\overline{S}}_u^x(\bar{v}(t),\ t) = \overline{\overline{F}}_x(\bar{x}(t),\ \bar{u},\ \bar{p},\ t)\cdot\overline{\overline{S}}_u^x(\bar{v}(t),\ t) +$$

$$+ \overline{\overline{F}}_u(\bar{x}(t),\ \bar{u},\ \bar{p},\ t)\cdot v(t) \qquad (13)$$

cu condiţia iniţială:

$$\overline{\overline{S}}_u^x(\bar{v}(t_0),\ t_0) = \overline{\overline{0}} \qquad (14)$$

prin integrarea căreia se obţine matricea funcţiilor de sensibilitate în raport cu mărimi de comandă afectate de abaterile variabile în timp date de funcţiile $v_j(t)$.

Pentru a se putea compara şi ordona influenţele pe care le au asupra stării sistemului variaţiile diferitelor componente ale vectorului mărimilor de comandă $\bar{u}$, se defineşte matricea funcţiilor de sensibilitate adimensionale:

$$\overline{\overline{S}}_u^{*x} = \left[\frac{\partial x_i}{\partial u_j}\frac{u_j}{x_i}\right] =$$

$$= \left[S_u^{ij}\frac{uj}{x_i}\right], \quad j = 1,2,\cdots,\ n;\ \ j = 1,2,\cdots,\ 1 \qquad (15)$$

Algoritmul analizei de sensibilitate a unui sistem în raport cu mărimile de comandă

Dacă $\overline{\overline{w}}(t) = \overline{\overline{1}}$, ecuaţia de sensibilitate (13) se reduce la ecuaţia (4), adică primul caz discutat aici în paragraful 2 reprezintă o particularizare a problemei prezentate în paragraful 3.

Ţinînd cont de acest fapt se poate da un algoritm general de abordare a analizei de sensibilitate a unui sistem dinamic în raport cu mărimile de comandă. Algoritmul este descris prin schema logică din figura 1.

Modelul matematic al unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm

Aplicarea algoritmului analizei de sensibilitate a unui sistem dinamic în raport cu mărimile de comandă este exemplificată pentru reactorul continuu, cu amestecare perfectă pentru producerea hexaminei după relaţia stoichiometrică:

$$4NH_3 + 6CH_2O \rightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Modelul matematic al acestui proces, verificat experimental de Kermode şi Stevens [11], a fost utilizat apoi pentru exemplificarea unui algoritm de determinare a conducerii optimale [12]. În alte lucrări s-a folosit acelaşi model pentru aplicarea unor algoritmi de calcul al matricelor funcţiilor de sensibilitate în raport cu parametrii, starea iniţială şi respectiv, comenzile cu abateri constante în timp [7, 9, 10].

La elaborarea modelului matematic au fost luate în considerare următoarele ipoteze simplificatoare: în reactor are loc amestecare perfectă, nu există pierderi de căldură, reacţia este ireversibilă, de ordinul trei, constanta vitezei de reacţie este dată de ecuaţia lui Arrhenius iar căldura de reacţie poate fi calculată cu relaţia:

$$(-\Delta H) = a_1 + a_2 T \qquad (16)$$

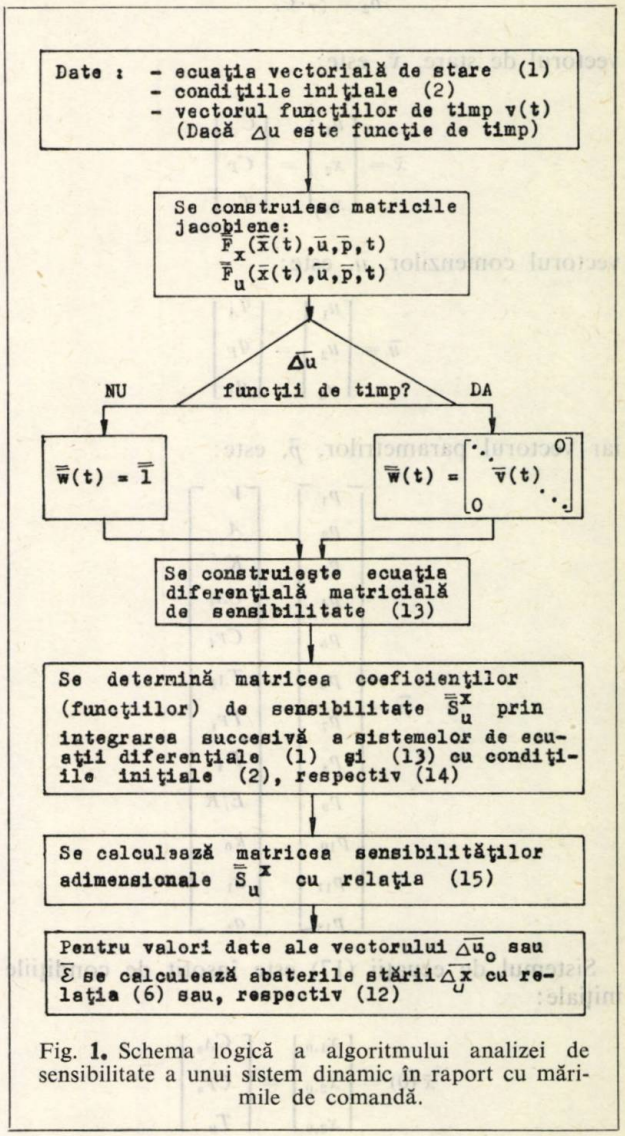


Fig. 1. Schema logică a algoritmului analizei de sensibilitate a unui sistem dinamic în raport cu mărimile de comandă.

Modelul matematic adus la forma generală (1) se prezintă astfel [7, 9, 10]:

$$\dot{\bar{x}}_1 = u_1 \frac{p_4}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_1 - p_{10}\, x_1\, x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$\dot{\bar{x}}_2 = u_2 \frac{p_5}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_2 - 1{,}5\, p_{10}\, x_1\, x_2^2 \exp(-p_9/x_3) \tag{17}$$

$$\dot{\bar{x}}_3 = u_1 \frac{p_6}{p_1} + u_2 \frac{p_7}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_3 +$$

$$+ (p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3) -$$

$$- \frac{b_2}{b_1} \frac{u_3}{p_1} (x_3 - p_8) [1 - \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)]$$

în care:

$$b_1 = \rho \cdot C_p$$

$$b_2 = \rho_r \cdot C_r$$

vectorul de stare, $\bar{x}$, este:

$$\bar{x} = \begin{bmatrix} u_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_A \\ C_F \\ T \end{bmatrix}$$

vectorul comenzilor, $\bar{u}$, este:

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_A \\ q_F \\ q_r \end{bmatrix}$$

iar vectorul parametrilor, $\bar{p}$, este:

$$\bar{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \\ p_7 \\ p_8 \\ p_9 \\ p_{10} \\ p_{11} \\ p_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V \\ A \\ K \\ C_{A_i} \\ C_{F_i} \\ T_{A_i} \\ T_{F_i} \\ T_i \\ E/R \\ k_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$

Sistemul de ecuaţii (17) este însoţit de condiţiile iniţiale:

$$\bar{x}(0) = \begin{bmatrix} x_{1,0} \\ x_{2,0} \\ x_{3,0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{A_0} \\ C_{F_0} \\ T_0 \end{bmatrix}$$

Analiza de sensibilitate a reactorului chimic în raport cu mărimile de comandă

Pentru utilizarea algoritmului dat în figura 1 au fost determinate componentele matricelor Jacobiene $\bar{\bar{F}}_x$ şi $\bar{\bar{F}}_u$, care au următoarele expresii [7, 10]:

– elementele matricei $\bar{\bar{F}}_x(\bar{x}, \bar{u}, \bar{p}, t)$:

$$F_{x_{1,1}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - p_{10} x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{1,2}} = -2 p_{10} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{1,3}} = -p_9 p_{10} \frac{x_1 x_3^2}{x_3^2} \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{2,1}} = -1{,}5\, p_{10} x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{2,2}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - 3 p_{10} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3) \tag{18}$$

$$F_{x_{2,3}} = 1{,}5\, p_9 p_{10} \frac{x_1 x_2^2}{x_3^2} \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{3,1}} = (p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{3,2}} = 2 (p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3)$$

$$F_{x_{3,3}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - \frac{b_2}{b_1} \frac{u_3}{p_1} [1 - \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)] +$$

$$+ \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2^2 \left(p_{12} + \frac{p_9 p_{12}}{x_3} + \frac{p_9 p_{11}}{x_3^2} \right) \exp(-p_9/x_3)$$

– elementele matricei $\bar{\bar{F}}_u(\bar{x}, \bar{u}, \bar{p}, t)$:

$$F_{u_{1,1}} = \frac{p_4 - x_1}{p_1}$$

$$F_{u_{1,2}} = -\frac{x_1}{p_1}$$

$$F_{u_{1,3}} = 0$$

$$F_{u_{2,1}} = -\frac{x_2}{p_1}$$

$$F_{u_{2,2}} = \frac{p_5 - x_2}{p_1} \tag{19}$$

$$F_{u_{2,3}} = 0$$

$$F_{u_{3,1}} = \frac{p_6 - x_3}{p_1}$$

$$F_{u_{3,2}} = \frac{p_7 - x_3}{p_1}$$

$$F_{u_{3,3}} = -\frac{b_2}{b_1 p_1} (x_3 - p_8) \left[1 - \left(\frac{p_2 p_3}{b_2 u_3} + 1 \right) \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3) \right]$$

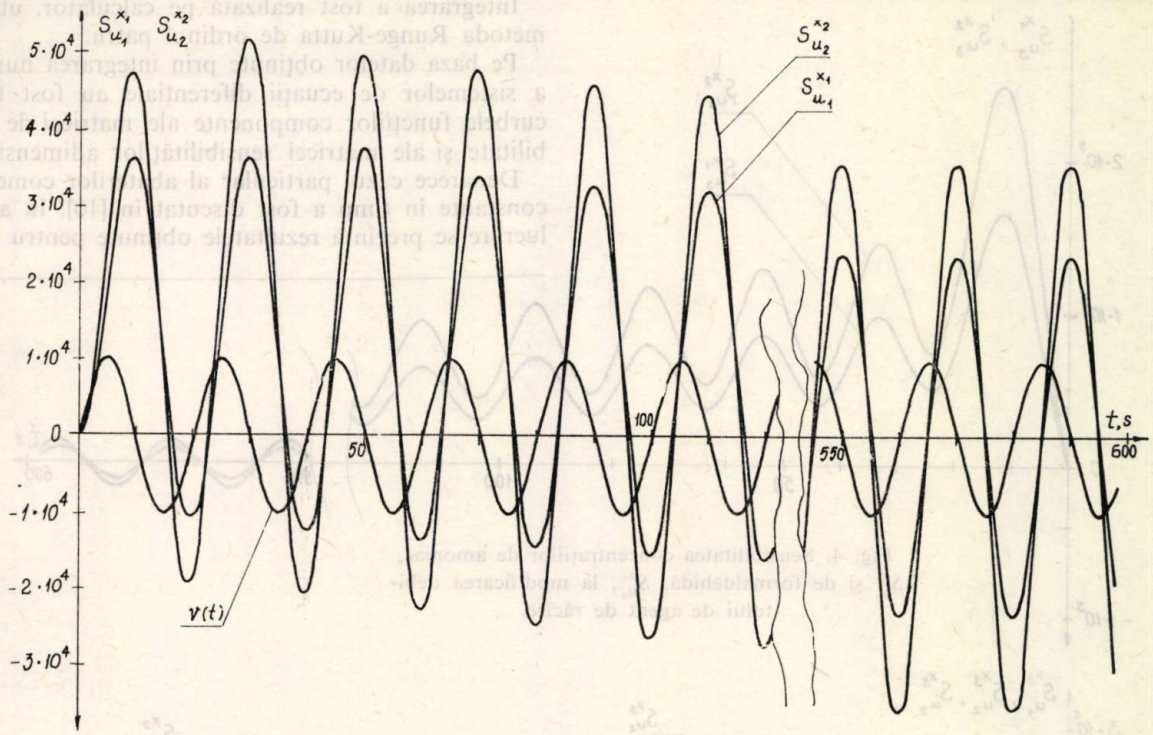


Fig. 2. Sensibilitatea concentrației de amoniac la modificarea debitului de alimentare cu amoniac, $S_{u_1}^{x_1}$; sensibilitatea concentrației de formaldehidă la modificarea debitului de alimentare cu formaldehidă, $S_{u_2}^{x_2}$. Modificările debitelor variază în timp după funcția $v(t)$.

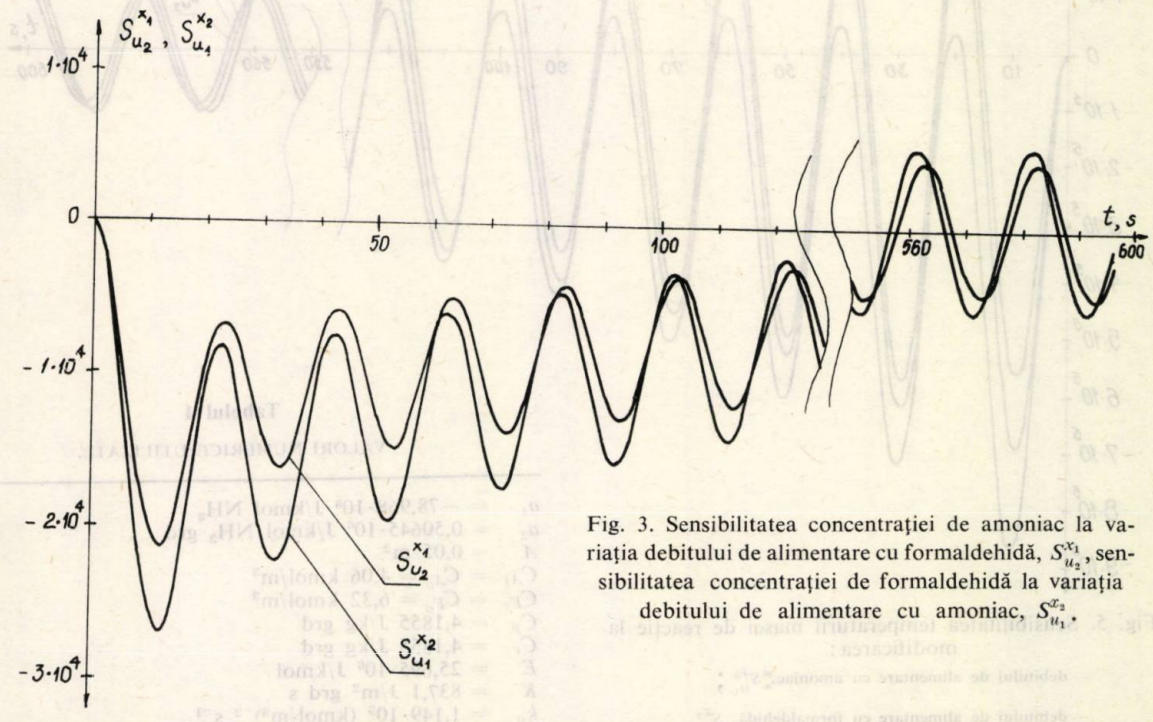


Fig. 3. Sensibilitatea concentrației de amoniac la variația debitului de alimentare cu formaldehidă, $S_{u_2}^{x_1}$, sensibilitatea concentrației de formaldehidă la variația debitului de alimentare cu amoniac, $S_{u_1}^{x_2}$.

Alegerea funcțiilor de timp v_j, $j = 1, 2, \ldots, 1$, este făcută luînd în considerare ipoteza că mărimile de comandă sînt reglate automat la valori prescrise constante. Datorită perturbațiilor însă, chiar ținînd cont de intervenția buclelor de reglare, mărimile de comandă variază în timp, oscilînd de obicei cu amplitudini mici în jurul valorii prescrise. În acest mod se poate considera că peste valoarea prescrisă constantă u_j a fiecărei comenzi stabilizate automat se suprapune o abatere $\Delta u_j(t)$ avînd forma de variație a unei funcții periodice oscilante.

Se va lua astfel funcția sinusoidală de timp:

$$v_j = \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau_j}\right), \qquad j = 1,2,\cdots 1 \tag{20}$$

Integrarea sistemelor de ecuații diferențiale (1) și (13) în care au fost introduse componentele matricelor jacobiene $\overline{\overline{F}}_u(\bar{x}, \bar{u}, \bar{p}, t)$ și $\overline{\overline{F}}_u(\bar{x}, \bar{u}, \bar{p}, t)$ date

Integrarea a fost realizată pe calculator, utilizînd metoda Runge-Kutta de ordinul patru.

Pe baza datelor obținute prin integrarea numerică a sistemelor de ecuații diferențiale au fost trasate curbele funcțiilor componente ale matricei de sensibilitate și ale matricei sensibilităților adimensionale.

Deoarece cazul particular al abaterilor comenzilor constante în timp a fost discutat în [10], în această lucrare se prezintă rezultatele obținute pentru abate-

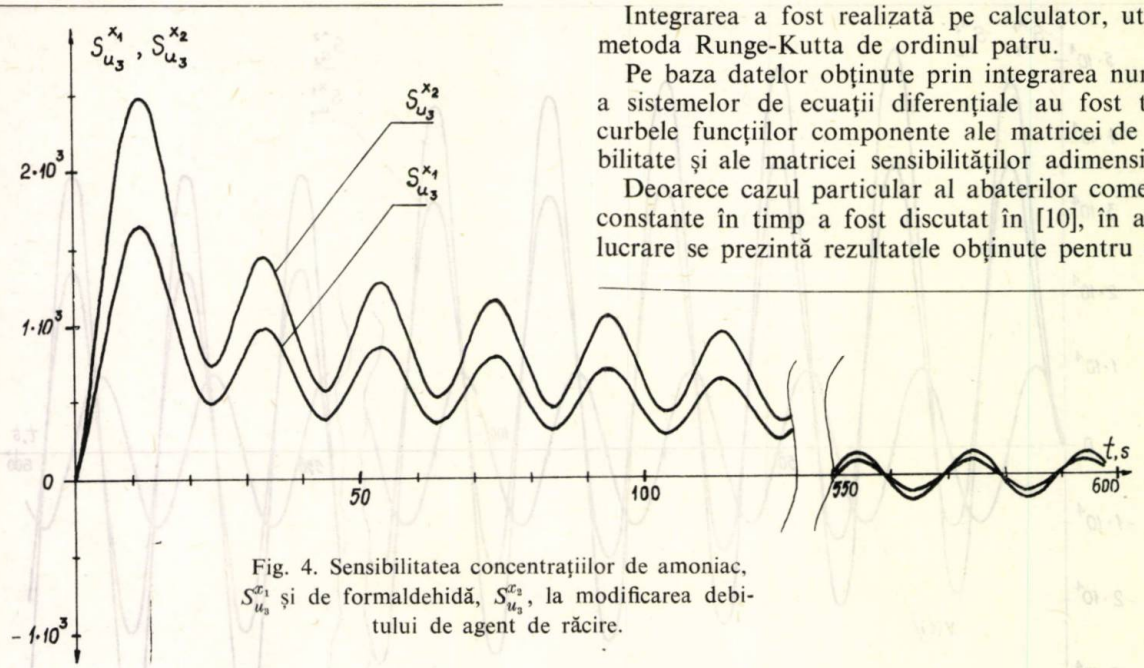


Fig. 4. Sensibilitatea concentrațiilor de amoniac, $S_{u_3}^{x_1}$ și de formaldehidă, $S_{u_3}^{x_2}$, la modificarea debitului de agent de răcire.

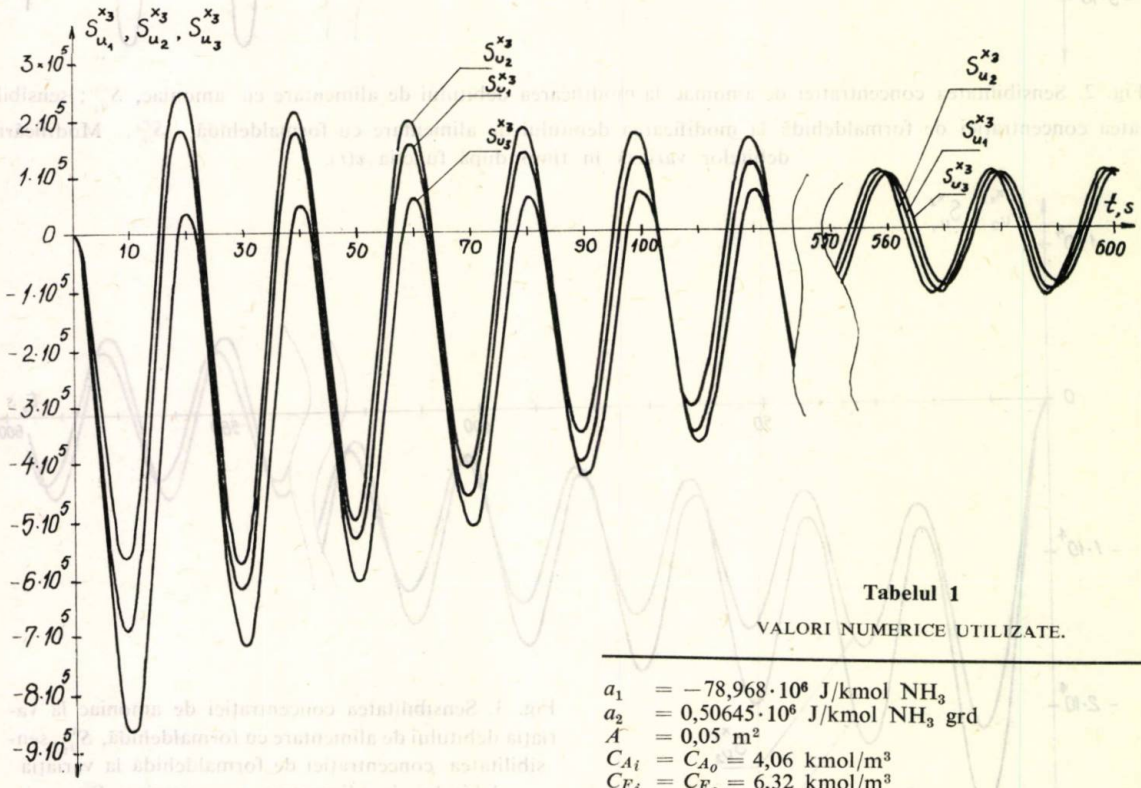


Fig. 5. Sensibilitatea temperaturii masei de reacție la modificarea:

— debitului de alimentare cu amoniac, $S_{u_1}^{x_3}$;

— debitului de alimentare cu formaldehidă, $S_{u_2}^{x_3}$;

— debitului de alimentare cu agent de răcire, $S_{u_3}^{x_3}$.

de relațiile (18) și (19) a fost făcută cu datele numerice din tabelul 1.

Valorile inițiale ale componentelor vectorului de stare $\bar{x}_0$ și anume C_{A_0}, C_{F_0} și T_0 au fost luate coincidente cu valorile la intrarea în reactor, C_{Ai}, C_{Fi}, $T_i = T_{Ai} = T_{Fi}$.

Tabelul 1

VALORI NUMERICE UTILIZATE.

a_1	$= -78{,}968\cdot10^6$ J/kmol NH_3
a_2	$= 0{,}50645\cdot10^6$ J/kmol NH_3 grd
A	$= 0{,}05$ m^2
C_{Ai}	$= C_{A_0} = 4{,}06$ kmol/m^3
C_{Fi}	$= C_{F_0} = 6{,}32$ kmol/m^3
C_p	$= 4{,}1855$ J/kg grd
C_r	$= 4{,}1855$ J/kg grd
E	$= 25{,}695\cdot10^6$ J/kmol
K	$= 837{,}1$ J/m^2 grd s
k_0	$= 1{,}149\cdot10^3$ (kmol/m^3)$^{-2}$ s^{-1}
q_A	$= 1{,}5\cdot10^{-6}$ m^3/s
q_F	$= 1{,}5\cdot10^{-6}$ m^3/s
q_r	$= 2{,}65\cdot10^{-6}$ m^3/s
R	$= 8{,}315\cdot10^3$ J/kmol grd
T_{Ai}	$= 293{,}2$ °K
T_{Fi}	$= 293{,}2$ °K
T_{ri}	$= 293{,}2$ °K
T_0	$= 293{,}2$ °K
V	$= 0{,}49\cdot10^{-3}$ m^3
ρ	$= 1\cdot10^3$ kg/m^3
ρ_r	$= 1\cdot10^3$ kg/m^3

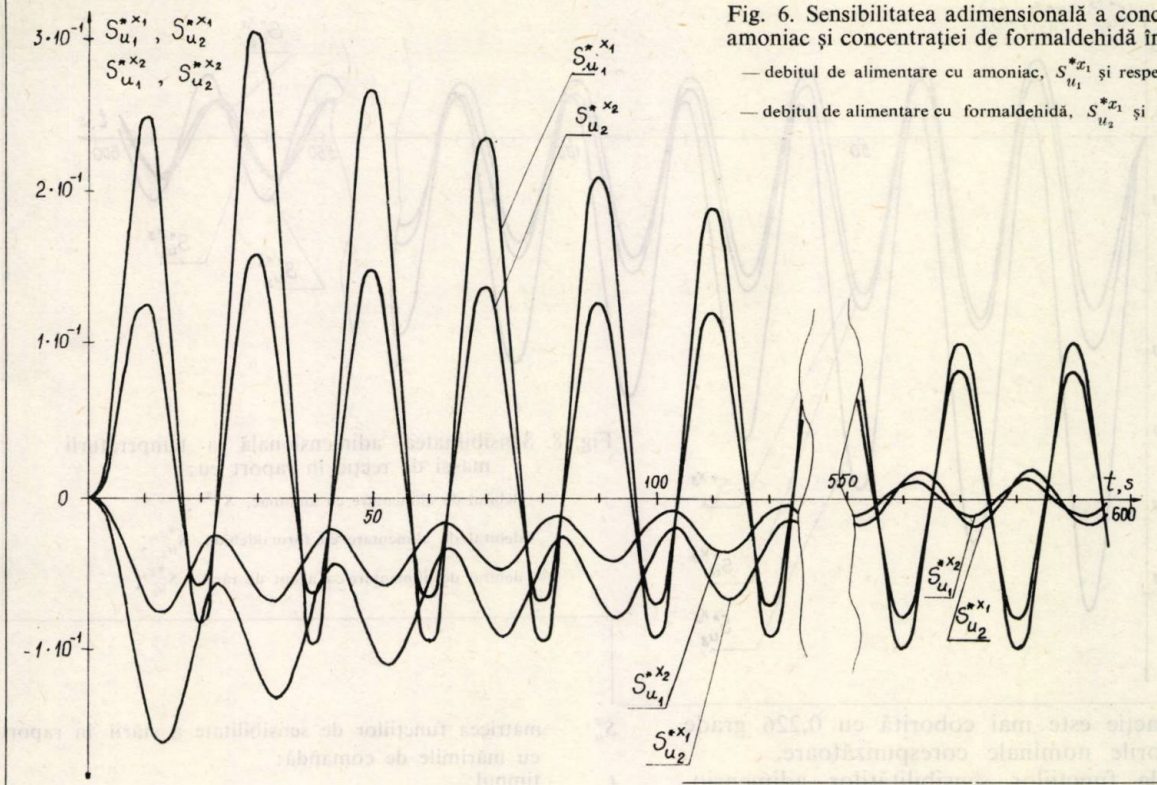


Fig. 6. Sensibilitatea adimensională a concentrației de amoniac și concentrației de formaldehidă în raport cu:
— debitul de alimentare cu amoniac, $S^{*x_1}_{u_1}$ și respectiv, $S^{*x_2}_{u_1}$;
— debitul de alimentare cu formaldehidă, $S^{*x_1}_{u_2}$ și respectiv, $S^{x_2}_{u_2}$.

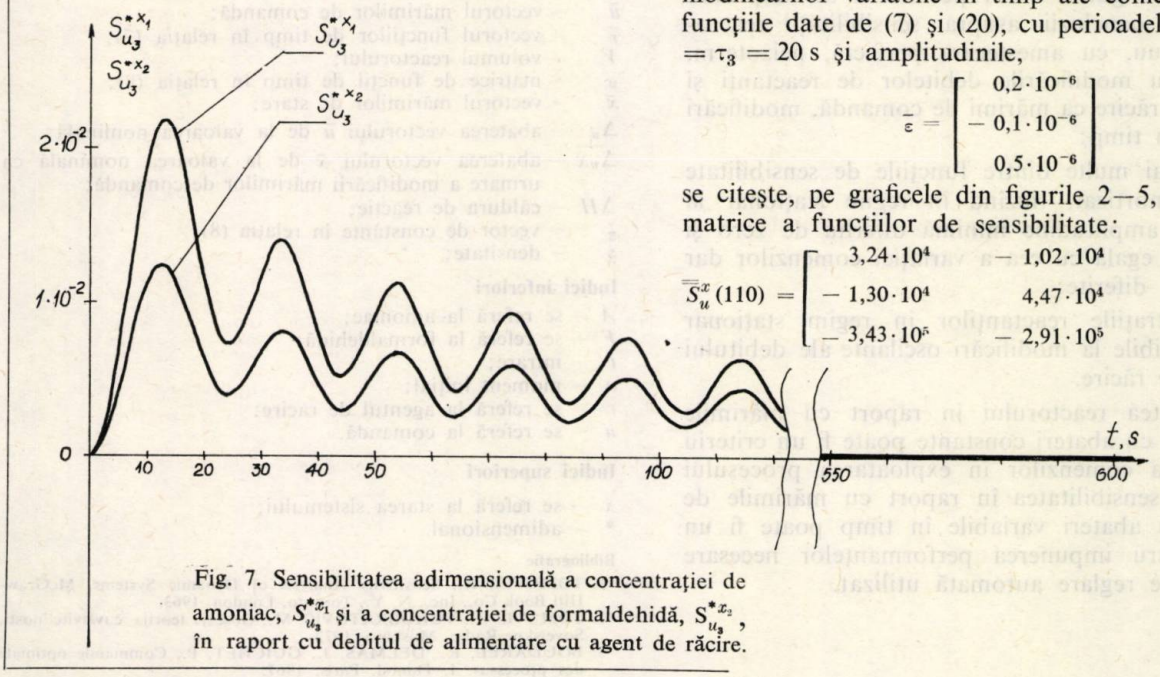


Fig. 7. Sensibilitatea adimensională a concentrației de amoniac, $S^{*x_1}_{u_3}$ și a concentrației de formaldehidă, $S^{*x_2}_{u_3}$, în raport cu debitul de alimentare cu agent de răcire.

rile comenzilor funcții sinusoidale de timp, în figurile 2—5 (funcțiile de sensibilitate) și figurile 6—8 (funcțiile de sensibilitate adimensionale).

Exemplu de aplicație, concluzii

Graficele din figurile 2—5 permit calculul abaterilor componentelor vectorului de stare $\bar{x}$ la modificări variabile în timp ale vectorului de comandă.

a. Pentru a se calcula, de exemplu, abaterea mărimilor de stare ale reactorului de producere a hexaminei caracterizat prin datele din tabelul 1, la 110 s de la începutul procesului, ca urmare a modificărilor variabile în timp ale comenzilor după funcțiile date de (7) și (20), cu perioadele $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 20$ s și amplitudinile,

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0{,}2 \cdot 10^{-6} \\ -\,0{,}1 \cdot 10^{-6} \\ 0{,}5 \cdot 10^{-6} \end{bmatrix}$$

se citește, pe graficele din figurile 2—5, următoarea matrice a funcțiilor de sensibilitate:

$$\bar{\bar{S}}^{x}_{u}(110) = \begin{bmatrix} 3{,}24 \cdot 10^{4} & -\,1{,}02 \cdot 10^{4} & 5{,}03 \cdot 10^{2} \\ -\,1{,}30 \cdot 10^{4} & 4{,}47 \cdot 10^{4} & 7{,}55 \cdot 10^{2} \\ -\,3{,}43 \cdot 10^{5} & -\,2{,}91 \cdot 10^{5} & -\,3{,}73 \cdot 10^{5} \end{bmatrix}$$

Aplicînd relația (12) se obține:

$$\Delta_u x_1(110) = \Delta_u C_A(110) = 0{,}00775$$

$$\Delta_u x_2(110) = \Delta_u C_F(110) = -0{,}00669$$

$$\Delta_u x_3(110) = \Delta_u T(110) = -0{,}226$$

adică:

— concentrația amoniacului este mai mare cu 0,00775 kmol/m³, concentrația formaldehidei este mai mică cu 0,00669 kmol/m³, iar temperatura

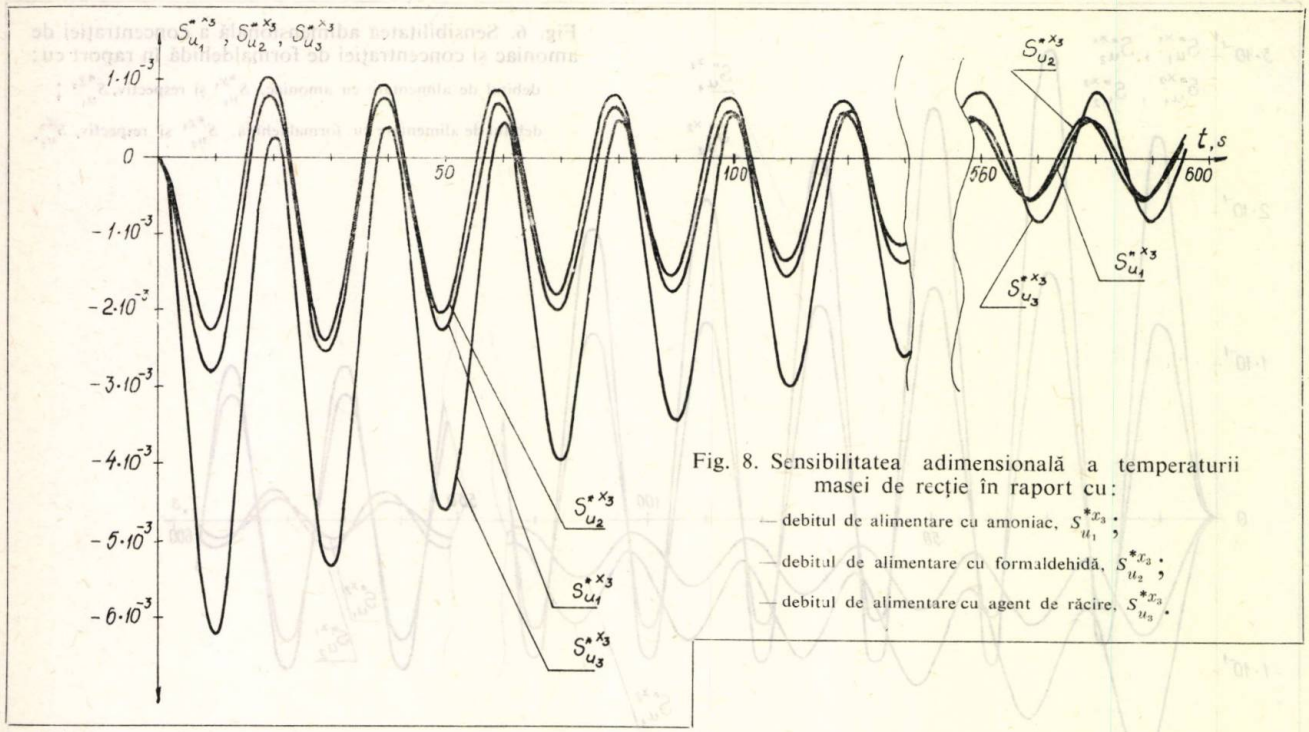


Fig. 8. Sensibilitatea adimensională a temperaturii masei de reacție în raport cu:
— debitul de alimentare cu amoniac, $S^{*x_3}_{u_1}$;
— debitul de alimentare cu formaldehidă, $S^{*x_3}_{u_2}$;
— debitul de alimentare cu agent de răcire, $S^{*x_3}_{u_3}$.

masei de reacție este mai coborîtă cu 0,226 grade față de valorile nominale corespunzătoare.

b. Graficele funcțiilor sensibilităților adimensionale date în figurile 6—8, permit să se desprindă următoarele concluzii asupra sensibilității reactorului continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, în raport cu modificările debitelor de reactanți și de agent de răcire ca mărimi de comandă, modificări oscilatorii în timp:

— cele mai multe dintre funcțiile de sensibilitate oscilează amortizat, tinzînd în regim staționar la oscilații cu amplitudine minimă diferită de zero și cu perioada egală cu cea a variației comenzilor dar cu defazaje diferite;

— concentrațiile reactanților în regim staționar devin insensibile la modificări oscilante ale debitului agentului de răcire.

Sensibilitatea reactorului în raport cu mărimile de comandă cu abateri constante poate fi un criteriu de alegere a comenzilor în exploatarea procesului studiat, iar sensibilitatea în raport cu mărimile de comandă cu abateri variabile în timp poate fi un indiciu pentru impunerea performanțelor necesare sistemului de reglare automată utilizat.

Notații

a — coeficienți în relația (16);
A — aria suprafeței de transfer de căldură;
b — constante în relațiile (17);
C — concentrații;
C_p — căldură specifică medie;
E — energie de activare;
$\bar{f}$ — vector al funcțiilor $f(\bar{x}(t), \bar{u}(t), \bar{p},)(t))$;
$\bar{F}_u$ — matricea jacobiană a funcțiilor f în raport cu $\bar{u}$;
$\bar{F}_x$ — matricea jacobiană a funcțiilor f în raport cu $\bar{x}$;
k_0 — factor de frecvență;
K — coeficient total de transfer de căldură;
$\bar{p}$ — vectorul parametrilor;
q — debit volumetric;
R — constanta gazelor;
$\bar{S}^x_u$ — matricea funcțiilor de sensibilitate a stării în raport cu mărimile de comandă;
t — timpul;
T — temperatură;
$\bar{u}$ — vectorul mărimilor de comandă;
$\bar{v}$ — vectorul funcțiilor de timp în relația (7);
V — volumul reactorului;
w — matrice de funcții de timp în relația (8);
$\bar{x}$ — vectorul mărimilor de stare;
$\bar{\Delta}_u$ — abaterea vectorului $\bar{u}$ de la valoarea nominală;
$\bar{\Delta}_u x$ — abaterea vectorului $\bar{x}$ de la valoarea nominală ca urmare a modificării mărimilor de comandă;
ΔH — căldura de reacție;
$\bar{\varepsilon}$ — vector de constante în relația (8);
ρ — densitate;

Indici inferiori

A — se referă la amoniac;
F — se referă la formaldehidă;
i — intrare;
o — moment inițial;
r — se referă la agentul de răcire;
u — se referă la comandă.

Indici superiori

x — se referă la starea sistemului;
$*$ — adimensional.

Bibliografie

1. TOMOVIČ, R., Sensitivity Analysis of Dynamic Systems, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., Toronto, London, 1963.
2. TOMOVIČ R., VUKOBRATOVIČ, M., Obščaja teorija čuvstvitel'nosti, Sovetskoe Radio, Moskova, 1972.
3. BOUDAREL, R., DELMAS, J., GUICHET, P., Commande optimale des processus, I, Dunod, Paris, 1967.
4. CHANG, T. M., WEN, C. Y., Ind. Eng. Chem. Fdtl, 7, nr. 3, 1968, p. 422—429.
5. DITTMAR, R., HARTMANN, K., Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg, 18, nr. 1, 1976, p. 26—43.
6. DITTMAR, R., HARTMANN, K., OSTROVSKI, G. M., Teor. osn. chim. techn., XII, nr. 1, 1978, p. 104—111.
7. UNGUREANU ST., PETRILA C., Rev. Chim. 32, nr. 11, 1981, p. 1088—1093.
8. UNGUREANU, ST., CURIEVICI, I., PETRILA, C., Rev. Chim. 33, nr. 3, 1982.
9. CURIEVICI, I., UNGUREANU, ST., PETRILA, C., Bul Inst. Politeh. Iași, XXVIII (XXXII), nr. 1—2, 1982.
10. UNGUREANU, ST., PETRILA, C., CURIEVICI, I., Memoriile secțiilor științifice, Academia R.S.R., Seria IV, 5, nr. 2, 1982.
11. KERMODE, R. I., STEVENS, V. P., Canad. J. Chem. Eng., 43, nr. 2, 1965, p. 68—72.
12. MIHAIL, R., BOZGA, GR., SIMA, V., Rev. Chim., 30, nr. 1, 1979, p. 51—56.

Intrat în redacție: 27.IV.1982

ANDREI DĂNEȚ
ANCA MARIANA BERCARU
MARIA POPESCU

Extracția, complexarea și determinarea ionului fenilmercuric cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen

547.564:543.244.6

Ionul fenilmercuric formează cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen un complex stabil, cu raportul de combinare 1/1 și valoarea constantei de stabilitate, calculată prin două metode, de $1{,}69 \cdot 10^{11}$. Reactivul studiat permite determinarea ionului fenilmercuric, în domeniul 0,4—22 μg $C_6H_5Hg^+$/ml, valoarea coeficientului molar de absorbție fiind de $1{,}38 \cdot 10^4$ l $mol^{-1}cm^{-1}$. Dintre cei 19 ioni studiați la interferențe, numai ionii de Ag(I), Hg(II) și Hg_2(II) interferă, formînd complecși cu reactivul, interferența altor ioni datorîndu-se precipitării sau complexării ionului fenilmercuric, acești ioni interferînd practic în toate metodele de determinare ale mercurului și fenilmercurului cu reactivi organici.

The phenylmercuric ion forms a stable complex with 4-nitrophenyldiazoaminoazobenzene with the combining ration of 1/1 and with the stability constant value, calculated by two methods, $1.69 \cdot 10^{11}$. The reactive investigated allows the determination of the phenylmercuric ion in the domain 0.4—22 μg $C_6H_5Hg^+$/ml the molar absorbtion coefficient value being of $1.38 \cdot 10^4$ $lmol^{-1}$ cm^{-1}. Out of the 19 ions investigated at interferences, only the Ag(I), Hg(II) and Hg(II) ions interfere, forming complexes with the reactive; the interference of other ions is determined by the precipitation or the complexation of the phenylmercuric ion These ions practically interfere with all the determination methods for mercury and phenylmercury with organic reactives.

Ион фенилмеркурия образует с 4-нитрофенилдиазоаминоазобензолом устойчивый комплекс в соотношении 1/1, с константой устойчивости (вычисленной двумя методами), равной 1,69.10 II. Изученный реактив позволяет определить ион фенилмеркурия в области 0,8—22 μгС$_6$H$_5$Hg$^+$/мл. Молярный коэффициент абсорбции равняется 1,34.10^4 л.мол.$^{-1}$см$^{-1}$. Проверялась интерференция 19-ти различных ионов. Из них только Ag(I), Hg(II) и Hg_2(II) интерферируют с реактивом образованием комплексов. Интерференция других ионов происходит благодаря осаждению или комплексованию иона фенилмеркурия как во всех методах определения ртути или фенилмеркурия с помощью органических реактивов.

Mercurul este un element cu proprietăți poluante deosebite. Astfel, datorită volatilității ridicate, se poate răspîndi foarte ușor în mediul ambiant; de asemenea, are proprietatea de a se transforma, printr-o serie de procese biochimice, în compuși organomercurici, care, în general, sînt mult mai toxici decît compușii anorganici [1].

Metodele analitice folosite pentru determinarea mercurului indică, în cele mai multe cazuri, conținutul total de mercur din probele de analizat. Pentru astfel de determinări se folosesc, mai frecvent, reactivi organici [2—4] și metode bazate pe absorbția în ultraviolet a vaporilor de mercur generați din proba de analizat [5—7]. Determinarea diferitelor forme sub care se găsește mercurul în produsele analizate, se face, în special, prin metode cromatografice [8, 9].

Întrucît derivații diazoamino reacționează foarte selectiv cu ionul de mercur (II) și ionul de fenilmercur, a fost propusă o serie de metode de analiză cu acest tip de reactivi [10—12].

Lucrarea prezintă un studiu al extracției și complexării ionului fenilmercuric cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen, în vederea punerii la punct a unei metode de determinare a acestui ion.

Partea experimentală

Reactivi și aparate

Soluție de acetat de fenilmercur (Merck) cu titrul de 50 μg $C_6H_5Hg^+$/ml în apă distilată.

Soluție de acetat de sodiu 2 M.

Soluție de 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen 0,0125% în alcool metilic.

Chim. ANDREI DĂNEȚ și chim. ANCA MARIANA BERCARU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. MARIA POPESCU, Institutul de construcții — București. Facultatea de utilaje.

Spectrele de absorbţie au fost trasate la spectrofotometrul Specord UV VIS. Determinările de absorbanţă la lungime de undă fixă au fost efectuate la spectrofotometrul VSU-2G Carl Zeiss Jena, iar determinările de *p*H au fost făcute la *p*H-metrul Radelkis OP 208.

Modul de lucru pentru efectuarea determinărilor de mercur

În cilindrii gradaţi prevăzuţi cu dop cu şlif, se introduc 0,5 ml acetat de sodiu, soluţia de acetat de fenilmercur, 3 ml soluţie reactiv 0,0125% în alcool metilic şi se aduce la un volum de 5 ml cu apă distilată. După un timp de reacţie de 10 min, complexul format se extrage în 5 ml cloroform.

Se agită 2 min., timp care, din determinările experimentale, s-a dovedit a fi suficient pentru extracţia cantitativă a complexului. Se separă faza organică şi se măsoară absorbanţa faţă de o probă de comparaţie care nu conţine ion fenilmercuric.

Rolul acetatului de sodiu este de a împiedica o scădere prea accentuată a *p*H-ului fazei apoase la adăugarea unei soluţii acide ce conţine ionul fenilmercuric.

Rezultate şi discuţii

Spectrele de absorbţie ale reactivului şi complexului de mercur extraşi în cloroform

În figura 1 se prezintă spectrul de absorbţie al unei soluţii de reactiv $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ M extras în cloroform (curba *1*) şi spectrul de absorbţie al unei soluţii ce conţine aceeaşi cantitate de reactiv şi un exces de ioni fenilmercurici, de asemenea, extrase în cloroform (curba *2*).

După cum se poate constata, reactivul prezintă un maxim de absorbţie la 402 nm, iar complexul de mercur, la 455 nm. Determinările ulterioare de absorbanţă s-au efectuat la lungimea de undă de 498 nm, unde reactivul are absorbanţă mică.

Din examinarea acestor spectre se constată apariţia unui singur punct izosbestic, ceea ce sugerează formarea unui singur compus între reactiv şi ionul fenilmercuric, în fază organică.

Influenţa pH-ului asupra extracţiei complexului de enilmercur în cloroform

În figura 2 se prezintă influenţa *p*H-ului asupra absorbanţei complexului de fenilmercur extras în cloroform. S-au făcut măsurători de absorbanţă în

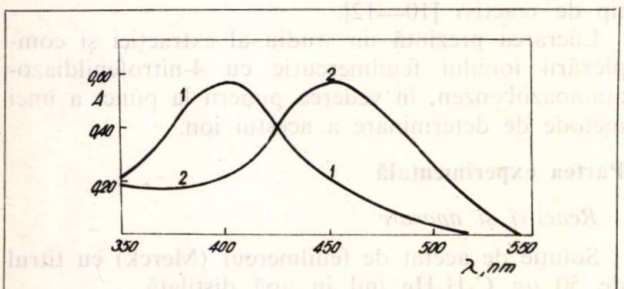


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale unor soluţii cu concentraţia $2{,}6.10^{-4}$ M de reactiv (curba *1*) şi de complex al ionului fenilmercuric (curba *2*) extrase în cloroform.

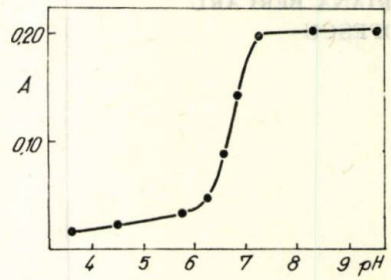


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului asupra absorbanţiei complexului de fenilmercur extras în cloroform.

funcţie de *p*H, atît pentru reactiv, cît şi pentru complex, iar datele combinate au dus la reprezentarea din figura 2.

Se poate constata că peste $p\mathrm{H} = 7$, complexul se extrage cantitativ, absorbanţa acestuia, extras în faza organică, rămînînd constantă.

Stabilitatea în timp a absorbanţei soluţiei complexului de fenilmercur extras în cloroform este bună, fiind înregistrate numai variaţii nesemnificative ale acesteia, într-un interval de timp de cîteva zeci de ore.

Echilibrele de extracţie şi de complexare ale ionului fenilmercuric cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen

Pentru a exprima cantitativ echilibrele care au loc la extracţia ionului fenilmercuric cu reactivul studiat s-a pornit de la următoarele considerente:

S-a notat molecula reactivului cu HR. Constanta de formare a grupării — NH — din molecula reactivului este dată de relaţia:

$$K_{HR} = \frac{[HR]}{[H^+]\,[R^-]}$$

Constanta K_{HR} s-a determinat din influenţa *p*H-ului asupra disocierii reactivului, studiată în lucrarea [13], şi are valoarea $10^{11,2}$.

Constanta de repartiţie a reactivului este dată de relaţia:

$$P_{HR} = \frac{[HR]_0}{[HR]}$$

Raportul de combinare $C_6H_5Hg^+/R$ este de 1/1 şi a fost determinată prin metoda titrării spectrofotometrice.

Se consideră că extracţia complexului are loc conform următoarei reacţii (compuşii din faza organică sînt notaţi cu indicele o):

$$C_6H_5Hg^+ + (HR)_0 \rightleftharpoons (C_6H_5HgR)_0 + H^+$$

Constanta de extracţie a complexului are expresia:

$$K_{extr} = \frac{[C_6H_5HgR]_0\,[H^+]}{[C_6H_5Hg^+]\,[HR]_0} = D\,\frac{[H^+]}{[HR]_0}$$

unde D este raportul de distribuţie al ionului fenilmercuric:

$$-\lg K_{extr.} = p\mathrm{H} - \lg D + \lg [HR]_0$$

La *p*H-ul de semiextracție $D = 1$. Cunoscînd valoarea *p*H-ului de semiextracție, care este de 6,7 (fig. 2), și concentrația reactivului, care este de $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ M, se poate calcula lg $K_{extr.}$, care are valoarea $-3{,}07$.

Se consideră că formarea combinației complexe dintre ionul fenilmercuric și reactivul studiat, în mediu apos, are loc conform echilibrului:

$$C_6H_5Hg^+ + R^- \rightleftharpoons C_6H_5HgR$$

Complexul format are constanta de stabilitate:

$$\beta = \frac{[C_6H_5HgR]}{[C_6H_5Hg^+]\ [R^-]}$$

și constanta de repartiție:

$$P_{complex} = \frac{[C_6H_5HgR]_0}{[C_6H_5HgR]}$$

Determinarea constantei de stabilitate a complexului s-a făcut, pe baza deplasării echilibrului de extracție al ionului fenilmercuric, la introducerea unui agent de precipitare pentru acesta. În acest scop, s-a urmărit influența concentrației ionilor de clor asupra formării și extracției complexului studiat. Datele obținute sînt prezentate în figura 3.

Ionul de Cl^- reacționează cu ionul $C_6H_5Hg^+$ conform reacției:

$$C_6H_5Hg^+ + Cl^- \rightleftharpoons C_6H_5HgCl$$

Produsul de solubilitate al clorurii de fenilmercur are valoarea [14]:

$$P_s = [C_6H_5Hg^+]\ [Cl^-] = 10^{-9,3}$$

Constanta de stabilitate a complexului de mercur se poate scrie astfel:

$$\beta = \frac{[C_6H_5HgR]_0\ [H^+]K_{HR}}{P_{complex}\ [HR]\ [C_6H_5Hg^+]} =$$

$$= \frac{P_{HR}\ K_{HR}\ [H^+]\ [C_6H_5HgR]_0}{P_{complex}\ P_s\ [HR]_0}\ [Cl^-]$$

Notînd cu „A" valorile constante, se obține:

$$\frac{[HR]_0}{[C_6H_5HgR]_0} = \frac{A}{\beta}\ [Cl^-]$$

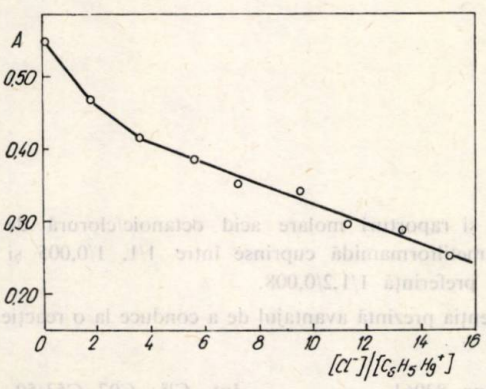


Fig. 3. Variația absorbanței complexului de fenilmercur cu concentrația ionilor de clor.

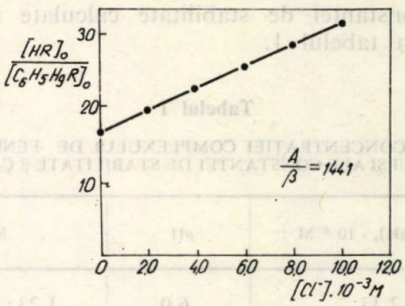


Fig. 4. Variația raportului $[HR]_0/[C_6H_5HgR]_0$ în funcție de concentrația ionilor de clor.

Reprezentînd grafic raportul $[HR]_0 / [C_6H_5HgR]_0$ în funcție de concentrația ionilor de clor, se obține o dreaptă a cărei pantă este raportul A/β. S-a lucrat la *p*H = 9,0. Reprezentarea grafică este arătată în figura 4.

Din aceste date s-a calculat constanta de stabilitate β, care are valoarea $2{,}39 \cdot 10^{11}$.

Pentru determinarea constantei de stabilitate a complexului, a fost necesară determinarea valorilor constantelor de repartiție ale reactivului și complexului, care au rezultat din raportul solubilităților acestora în faza organică și în faza apoasă. Pentru aceasta, s-au agitat timp de două ore soluții ce conțineau acetat de sodiu, apă și reactiv, respectiv complex, adăugați în stare solidă în exces. Apoi, s-au determinat spectrofotometric concentrațiile reactivului și complexului în cele două faze. Valorile calculate pentru constantele de repartiție sînt următoarele:

$$P_{HR} = \frac{[HR]_0}{[HR]} = 3{,}7 \cdot 10^7$$

$$P_{complex} = \frac{[C_6H_5HgR]_0}{[C_6H_5HgR]} = 3{,}4 \cdot 10^4$$

O altă metodă de determinare a constantei de stabilitate este metoda Colleter [15]. Se consideră că ionul fenilmercuric nu participă la alte echilibre competitive în faza apoasă. S-a determinat constanta de formare a complexului de mercur cu reactivul studiat, pornind de la influența *p*H-ului asupra extracției complexului.

Concentrațiile inițiale totale ale reactivului și ionului fenilmercuric sînt:

$$C_{HR} = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$C_{C_6H_5Hg^+} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}\ M$$

La echilibrul de repartiție se poate scrie:

$$C_{HR} - [C_6H_5HgR]_0 = [R^-]\ (K_{HR}\ [H^+] + P_{HR}\ K_{HR}\ [H^+] + 1)$$

$$[C_6H_5Hg^+] = C_{C_6H_5Hg^+} - [C_6H_5HgR]_0$$

Valoarea constantei de stabilitate a complexului este dată de relația:

$$\beta = \frac{[C_6H_5HgR]_0\ (K_{HR}\ [H^+] + P_{HR}\ K_{HR}\ [H^+] + 1)}{P_{complex}\ (C_{C_6H_5Hg^+} - [C_6H_5HgR]_0)\ (C_{HR} - [C_6H_5HgR]_0)}$$

Valorile concentrației complexului, ale *p*H-ului și ale constantei de stabilitate calculate sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE CONCENTRAȚIEI COMPLEXULUI DE FENILMERCUR ALE *p*H-ULUI ȘI ALE CONSTANTEI DE STABILITATE β CALCULATE

$[C_6H_5HgR]_0 \cdot 10^{-6}$ M	*p*H	β
2,33	6,0	$1,23 \cdot 10^{11}$
3,16	6,5	$1,09 \cdot 10^{11}$
4,28	6,7	$1,08 \cdot 10^{11}$
7,63	7,0	$1,41 \cdot 10^{11}$

Valoare medie $1.20.10^{11}$

Constanta de stabilitate a complexului s-a calculat și pe baza relației:

$$\beta = \frac{K_{extr} \cdot P_{HR} K_{HR}}{P_{complex}}$$

Înlocuind în această relație valorile cunoscute se obține valoarea $\beta = 1,47 \cdot 10^{11}$.

Determinarea ionului fenilmercuric cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen

S-a obținut o dependență liniară a absorbanței complexului extras în cloroform, în funcție de concentrația de fenilmercur în domeniul 0,4—22 μg $C_6H_5Hg^+$/ml. Coeficientul molar de absorbție al complexului la 498 nm are valoarea $1,38.10^4$ l $mol^{-1}cm^{-1}$.

În tabelul 2 se prezintă influența unor anioni și cationi asupra determinării ionului fenilmercuric cu reactivul studiat. Se consideră că un ion nu interferă atunci cînd la raportul ion / $C_6H_5Hg^+$ maxim admis apare o eroare la determinarea concentrației de mercur mai mică de 5%. Cationii au fost utilizați sub formă de azotați sau sulfați și anionii, ca săruri cu metalele alcaline. Ionii de Ag(I), Hg(II) și Hg_2(II) interferă formînd complecși cu reactivul. Ionii Cl^-, Br^-, I^- și S^{2-} interferă formînd fie precipitate, fie compuși greu solubili cu ionul fenilmercuric; acești ioni interferă, practic, în toate metodele de determinare a mercurului sau compușilor organomercurici cu reactivi organici.

Tabelul 2

INFLUENȚA UNOR IONI ASUPRA DETERMINĂRII IONULUI FENILMERCURIC CU 4-NITROFENILDIAZOAMINOAZOBENZEN

Ion	Raport ion/$C_6H_5Hg^+$ maxim admis	Ion	Raport ion/$C_6H_5Hg^+$ maxim admis
Cu(II)	500	Co(II)	500
Be(II)	1000	Ni(II)	500
Mg(II)	1000	Hg(II)	interferă
Ca(II)	1000	Hg_2(II)	interferă
Sr(II)	1000	Ag(I)	interferă
Ba(II)	1000	Cl^-	interferă
Zn(II)	500	Br^-	interferă
Cd(II)	500	I^-	interferă
Pb(II)	500	S^{2-}	interferă
Fe(II)	5		

Concluzii

Ionul fenilmercuric formează cu 4-nitrofenildiazoaminoazobenzen un complex stabil, cu raportul de combinare 1/1. S-a determinat valoarea constantei de stabilitate a complexului prin mai multe metode, obținîndu-se o valoare medie de $1,69 \cdot 10^{11}$. Reactivul studiat permite determinarea ionului fenilmercuric cu o bună sensibilitate și selectivitate. Dintre ionii studiați la interferențe, numai ionii Ag(I), Hg(II) și Hg_2(II) interferă formînd complecși cu reactivul, celelalte interferențe datorîndu-se precipitării sau complexării ionului fenilmercuric.

Bibliografie

1. HARTUNG, R. și DINMAN, B. D., „Environmetal mercury contamination", Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan, 1972, p. 341.
2. HAKKILA, E. A. și WATERBURY, G. R., Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1 340.
3. THAN, S., KÖNIG, H., MOLCH, D. și ECKERT, H. J., J. prakt. Chem., **311**, 1969, p. 816.
4. YAMAMOTO, D., TSUKADA, M., HIROTA, Y. și MIZUNO, H. Bull. Chem. Soc. Japan. **53**, 1980, p. 88.
5. OLAFSSON, J., Analyt. Chim. Acta, **68**, 1974, p. 207.
6. BALTISBERGER, R. J. și KNUDSON, C. L., Analyt. Chim. Acta, **73**, 1974, p. 265.
7. SOO-LOONG TONG și WOOI-KWEE LEOW, Analyt. Chem., 52, 1980, p. 581.
8. WESTÖÖ, G., Acta Chem. Scand., **21**, 1967, p. 1790.
9. ZARNEGAR, P. și MUSHAK, P., Analyt. Chim. Acta, **69**, 1974, p. 389.
10. POPA, GR., DĂNEȚ, A. F. și POPESCU, M., Talanta, **25**, 1978, p. 546.
11. CHAVANNE, P. și GERONIMI, CL., Analyt. Chim. Acta, **19**, 1958, p. 442.
12. DĂNEȚ, A. F. și TIRON, M., Rev. Chim., **30**, 1979, p. 376.
13. DĂNEȚ, A. F., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 141.
14. VAUGH, T. D., WALTON, H. F. și LASWICK, J. A., J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 395.
15. COLLETER, J. C., Ann. Chim. (France), **50**, 1960, p. 415.

Intrat în redacție: 1.III.1982

brevete

„PROCEDEU PENTRU PREPARAREA CLORURII DE *n*-OCTANOIL"

BREVET R.S.R. nr. 69506

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea clorurii de *n*-octanoil de înaltă puritate.

În procedeul descris în invenție clorura de *n*-octanoil se obține din acid octanoic și clorură de tionil în prezență de N,N-dimetilformamidă, la temperaturi cuprinse între 20 — 100°C, și raporturi molare acid octanoic/clorură de tionil N,N-dimetilformamidă cuprinse între 1/1, 1/0,005 și 1/1,4/0,1 de preferință 1/1,2/0,008.

Invenția prezintă avantajul de a conduce la o reacție cantitativă.

Dosar nr. 83961 Int. Cl^2: C07 C53/50
Data înregistrării: 10.11.1975 Titular: Institutul de cercetări chimice-București.
Data publicării: 20.10.1979

VIORICA FILIP
ROMULUS IOAN FILIP
ȘTEFAN IVĂȘCAN

Comportarea la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice

V. Influența conținutului de apă din solvent. Valoarea critică a conținutului de apă

620.193

Se prezintă influența conținutului de apă din solvenții organici clorurați, în procesul de coroziune a unor materiale metalice. Se discută coroziunea oțelului carbon OL 37 în solvenții organici clorurați, tetraclorura de carbon și percloretilenă, cu conținut de apă la limita de 20 p.p.m. Este introdusă noțiunea de „valoare critică a conținutului de apă".

The influence of the water content in the organic chlorinated solvents in the corrosion process of some metallic materials is studied. The OL 37 carbon steel corrosion in the carbon tetrachloride and perchlorethylene organic chlorinated solvents with a water content at the limit of 20 ppm is described. The term of "critical value of the water content" is introduced.

В работе описывается влияние содержания воды в органических хлорсодержащих растворителях в процессе коррозии некоторых металлических материалов. Обсуждается коррозия углеродистой стали OL 37 в четыреххлористом углероде и перхлорэтилене, содержащих до 20ppм воды. Вводится понятие « критическое значение содержания воды ».

Este unanim acceptat faptul că procesul de coroziune în solvenți organici se desfășoară după aceleași legi ca și în soluții apoase, dar mecanismul interacțiunii se stabilește, în special, în funcție de structura solventului organic, precum și de caracteristicile impurităților conținute în acesta [1]. Un rol important se acordă conținutului de apă care determină hidroliza solventului, cu formare de produse lichide agresive [2, 3]. Într-o lucrare anterioară s-au tratat aspecte legate de descrierea matematică a procesului de coroziune în solvenți organici clorurați, trăgîndu-se concluzia că procesul se poate desfășura în domeniul proceselor de transformare sau al celor de transfer, în funcție de conținutul de apă din solvent, temperatură și condiții hidrodinamice [4]. Din variația compoziției solventului în timpul procesului de coroziune, se constată reducerea conținutului de apă ca urmare a consumării acesteia în procesul de hidroliză, ceea ce determină în general și scăderea valorii indicelui gravimetric de coroziune k_g^- în timp [5]. Condițiile în care procesul de coroziune se desfășoară cu viteză redusă prezintă importanță în exploatarea tehnologică a instalațiilor industriale.

Fabricarea industrială a solvenților organici clorurați se realizează după tehnologii destul de complicate, care, pentru obținerea calității produselor la caracteristicile solicitate de diversele domenii de utilizare, impun respectarea regimului optim și continuitate în funcționare. Întreruperile accidentale ale procesului de fabricație pot fi determinate de multiple cauze, în cadrul cărora, cu o pondere importantă, intervin deteriorările prin coroziune ale utilajelor și traseelor tehnologice.

Cunoașterea factorilor care favorizează apariția și desfășurarea procesului de coroziune, factori legați atît de calitatea materiilor prime, produselor intermediare și produselor finite, cît și de natura materialelor utilizate în construcția utilajelor și traseelor, în funcție de caracteristicile lichidului vehiculat, constituie direcția principală prin care se poate prelungi durata de funcționare și se poate diminua durata întreruperilor accidentale.

În lucrare se redau unele date referitoare la coroziunea în solvenți organici clorurați, tetraclorură de carbon—TETRA și percloretilenă—PER—, pentru a se determina valoarea conținutului de apă din solvent sub care procesul de coroziune se desfășoară cu viteză mică, practic neglijabilă, valoare care a fost denumită „valoare critică a conținutului de apă".

Prezentarea și interpretarea datelor experimentale

Se prezintă numai datele obținute în cazul oțelului carbon OL 37, deoarece pe acest material procesul de coroziune se desfășoară cu viteză mai mare decît pentru oțel inoxidabil austenitic Wl.4300 (V_2AN) sau alama [5].

Nora a IV-a a apărut în Rev. Chim. nr. 10, 1982, p. 944

Dr. ing. VIORICA FILIP, dr. ing. ROMULUS IOAN FILIP și prof. dr. ing. ȘTEFAN IVĂȘCAN. Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

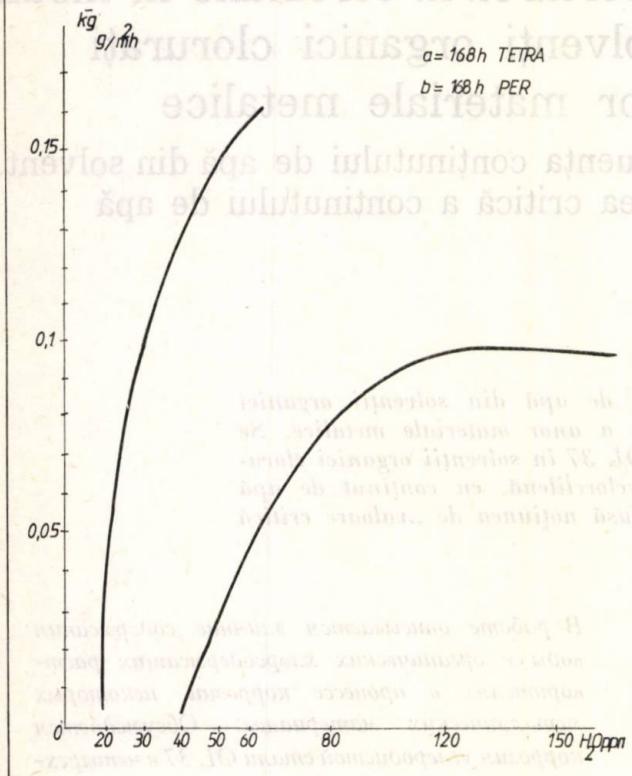


Fig. 1

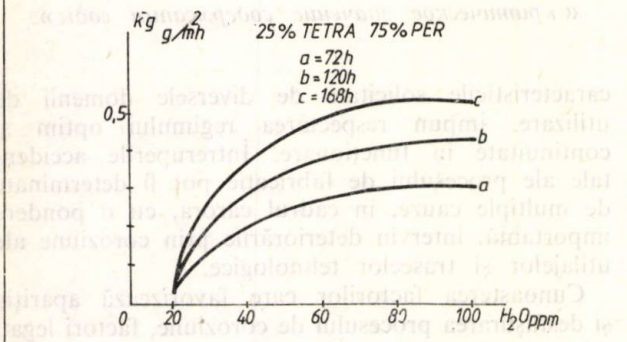


Fig. 2

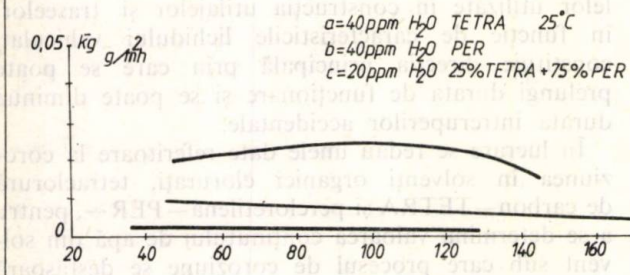


Fig. 3

Pentru a stabili condiţiile în care procesul de coroziune se desfăşoară cu viteză redusă, s-au trasat diagramele indice de coroziune k_g^- — conţinut de apă, pentru imersarea probelor timp de 168 ore în regim staţionar, la 25°C şi s-au extrapolat pentru valori mici ale conţinutului de apă, atît pentru solvenţi puri, cît şi pentru amestecul 25% TETRA şi 75% PER, amestec care se întîlneşte frecvent în procesul de fabricaţie (fig. 1 şi 2).

Din diagrame se constată că indicele gravimetric de coroziune are valori mici la un conţinut de apă în solvenţi organici cloruraţi sub 40 p.p.m., în cazul TETRA, şi sub 20 p.p.m., în cazul amestecului TETRA şi PER şi al solventului PER.

Deoarece condiţiile hidrodinamice au, în general, aceeaşi influenţă ca şi creşterea temperaturii, conţinutul de apă pentru aceste condiţii se acceptă sub limita de 30 p.p.m., cînd procesul de coroziune se desfăşoară cu randament scăzut în domeniul proceselor de transfer [4].

La aceste limite ale conţinutului de umiditate s-au trasat variaţiile indicelui gravimetric de coroziune k_g^- în timp, în condiţii de regim staţionar, la 25°C (fig. 3). Pentru a se vedea influenţa condiţiilor hidrodinamice, s-au determinat şi valorile indicelui gravimetric de coroziune pentru agitarea solventului cu vitezele V_1 şi V_2 (fig. 4).

Din figura 3 se constată că, în condiţiile regimului staţionar, la 25°C, viteza de coroziune prezintă variaţii foarte mici în timp, cu tendinţă de scădere. Modificarea condiţiilor hidrodinamice prin agitarea solventului duce la creşterea de circa 10 ori a indicelui gravimetric de coroziune, însă scăderea în timp este foarte accentuată, ajungînd după circa 6—8 ore la valori apropiate de regimul staţionar. Această tendinţă de scădere în timp poate fi determinată de diminuarea conţinutului de apă din solvent, ca urmare a procesului de hidroliză. Pentru verificarea pe o durată mai mare de timp, s-au efectuat experimentări utilizînd TETRA cu 50 p.p.m. apă, dar în care s-au introdus eşantioane de oţel carbon OL 37

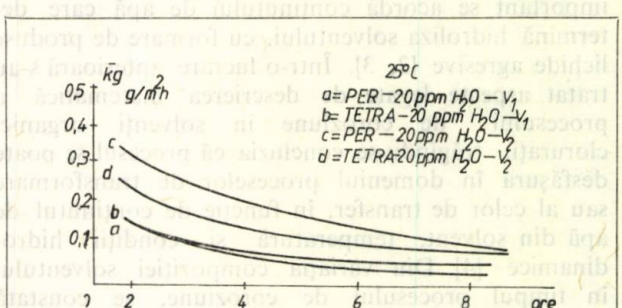


Fig. 4

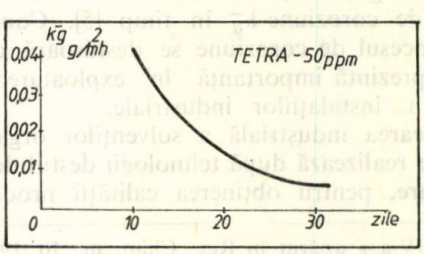


Fig. 5

pentru 240, 480, 720 ore. Variația vitezei de coroziune în timp este prezentată în figura 5. Se constată scăderea bruscă a indicelui gravimetric de coroziune în primele 20 zile (480 ore), după care tinde spre o valoare constantă mai mică de 0,01 g/m².h.

În scopul verificării modului de comportare a oțelului carbon OL 37 la un conținut de umiditate pentru care indicele gravimetric de coroziune are valori sub 0,01 g/m² oră, s-a stabilizat TETRA printr-un procedeu original și apoi s-au efectuat testări conform STAS 9823/74, pe solventul stabilizat. Rezultatele obținute s-au încadrat în condițiile tehnice de calitate pentru TETRA, epruvetele metalice neprezentînd urme de coroziune.

Concluzii

Experimentările întreprinse în medii de solvenți organici clorurați pe eșantioane din oțel carbon OL 37, pentru a se determina condițiile în care procesul de coroziune se desfășoară cu viteză redusă, scot în evidență următoarele:

1. Procesul de coroziune este influențat de cantitatea de apă din solvent. Există o limită a conținutului de apă, sub care procesul de coroziune se desfășoară cu viteză redusă, practic neglijabilă, și care a fost denumită „valoare critică a conținutului de apă".

2. În cazul coroziunii oțelului carbon OL 37 în PER și TETRA, valoarea critică a conținutului de apă este de 20 p.p.m.

3. Se verifică comportarea la coroziune a oțelului carbon OL 37 în solvenți organici clorurați cu conținut de apă sub valoarea critică, stabilizați după o metodă proprie.

Bibliografie

1. HEITZ, E., HUCOVIC, M. și MAIER, K. H. Werkstoffe und Korrosion, **16**, 1965, p. 178.
2. HEITZ, E. Werkstoffe und Korrosion, **21**, 1970, p. 360.
3. KIRK OTHMER, Encycl. Chem. Tech. sec., ed. New-York, 5, p. 86.
4. IVĂȘCAN, S. FILIP, V., FILIP, R. I. Rev. Chim, **32**, nr. 9, 1981, p. 893.
5. IVĂȘCAN, S. FILIP, V., FILIP, R. I. Rev. Chim, **32**, nr. 1, 1981, p. 48.

Intrat în redacție: 1.IV.1982

brevete

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU PRODUCEREA BIOGAZULUI

Brevet R.S.R. nr. 78295

Invenția se referă la un procedeu și o instalație pentru producerea biogazului din ape cu încărcare puternică biodegradabilă, în special dejecții din industria de conserve, ape menajere, ape industriale de diverse proveniențe.

Prin procedeul descris în invenție se introduc la fermentare anaerobă reziduurile organice biodegradabile menajere, alimentare și industriale în stare lichidă sau suspensii, se supun fermentării anaerobe la temperaturi cuprinse între 20—45°C; pentru agitarea masei de fermentare se recirculă biomasa sub acțiunea biogazului format. Evacuarea are loc în stare limpede fără biomasă anaerobă. Procedeul se desfășoară într-o instalație specifică descrisă în invenție.

Procedeul și aparatul pentru producerea biogazului prezintă avantaje cum sînt:

— nu există niciun organ consumator de energie pentru amestecarea masei de reacție utilizîndu-se energia proprie a biogazului;

— este evitată formarea de cruste la partea superioară precum și înfundarea sistemului de alimentare cu apă puternic încărcată cu suspensii organice;

— instalația nu necesită forță de muncă pentru exploatare, întreținerea se reduce la revizii anuale.

Dosar nr. 103216
Data înregistrării: 27.01.1981
Data publicării: 28.02.1982
Int. Cl³: C02F11/04
Titular: Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale, București.

PROCEDEU DE OBȚINERE A BROMURII DE POTASIU FOLOSITĂ ÎN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU

Brevet din R.S.R. nr. 76568

Invenția se referă la un procedeu de obținere a bromurii de potasiu folosită în spectroscopia de absorbție în infraroșu.

Bromura de potasiu de calitatea reactiv se supune la trei dizolvări succesive în apă distilată, urmată fiecare de filtrare, evaporarea filtratului și calcinarea produsului, prima și ultima calcinare avînd loc la aproximativ 400°C iar a doua calcinare la aproximativ 700°C.

Invenția prezintă avantajul că plecînd de la un reactiv ușor accesibil se obține cu randament de peste 85% o bromură aptă de a fi folosită în spectroscopia de absorbție.

Dosar nr. 93405
Data înregistrării: 06.03.1978
Data publicării: 30.05.1981
Int. Cl³: C01D3/10
Titular: Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectări pentru rafinării, Ploiești.

SIMION DRĂGAN
JANOS FAZAKAS
LUCREȚIA GRAPINIUC
GHEORGHE NICULAE
MARIA POPOVICI

Urmărirea concentrației ionilor de calciu, sodiu și potasiu în ape reziduale prin spectrometrie atomică.

Influența epurării chimico-biologice

628.543:543.51

Se prezintă o serie de rezultate, privind variația concentrațiilor ionilor de Ca, Na și K în apele reziduale supuse procesului de epurare chimico-biologică, obținute prin spectroscopie de absorbție atomică și flamfotometrie. S-au observat diminuări ale concentrației calciului, datorate tratării biologice cu nămol activ a apelor reziduale. Concentrația în potasiu scade atît după tratarea chimică, cît și după prelucrarea biologică. Sodiul nu-și modifică, practic, concentrația, pe tot parcursul fluxului tehnologic de epurare.

Some results are given for the variation of Ca, Na and K concentrations in waste waters from a chemical and biological plant, obtained by atomic absorption spectrophotometry and flamephotometry. A lowering of Ca concentration following biological treatment and a lowering of K concentration in the chemically and biologically treated waste water results, while the Na concentration is practically not affected.

В работе приводится ряд данных о вариации концентрации ионов Ca, Na и K в сточных водах, подвергаемых процессу химико-биологической очистки. Данные были получены спектроскопией атомной абсорбции и фламфотометрией. Выявлено понижение концентрации кальция после биологической обработки активной грязью сточных вод. Концентрация калия понижается как после химической, так и после биологической обработки. Концентрация натрия практически не меняется по всему ходу процесса очистки.

Relația om—natură este pe zi ce trece tot mai dependentă de factorii poluanți rezultanți ai tehnologiilor moderne în expansiune. Industria petrolului și petrochimică ocupă un loc important în dezvoltarea economică generală a țării, fiind în același timp și principala sursă de poluare. Pentru a stăvili procesul de degradare galopantă a mediului s-au construit numeroase stații de epurare, de cele mai diverse concepții tehnologice, care au menirea de a preveni poluarea apelor.

Înțelegerea, urmărirea și stăpînirea unui proces de epurare impun cu necesitate identificarea și determinarea agenților poluanți. Este de la sine înțeles că frecvența analizelor și numărul determinărilor de impurificatori pe care le urmăresc factorii interesați, conduc în mod direct la buna funcționare a stațiilor de epurare.

Una dintre metodele de analiză a impurificatorilor metalici este bazată pe spectroscopia de absorbție atomică [1, 2]. Walsh [3] prefigurează spectroscopiei de absorbție atomică utilități deosebite, ca metodă analitică. Mulți cercetători [4], ca, de exemplu, Harrison [5] și van Loon [6], au demonstrat aplicațiile spectroscopiei de absorbție atomică la determinarea unor elemente din apele poluate, din apele menajere etc., sau din apa potabilă ca, de pildă, Emmel [7]. Prin metoda spectroscopiei de absorbție atomică pot fi puse în evidență cu ușurință elemente în urme, ca: Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd, Ca etc. [8], elemente care pot fi evidențiate și evaluate mai greu prin alte metode.

Deoarece elementul Ca are un rol deosebit în apă, mulți cercetători au trecut la dozarea lui din ape de diverse proveniențe [9—11], cu intenția evidentă de a înțelege fenomenele intime care au loc și care pot apare în compoziția complexă a apelor reziduale.

S-au studiat concentrațiile ionilor de Ca, Na și K și evoluția acestora în procesul de epurare chimică și biologică a apelor reziduale provenite de pe platforma Combinatului petrochimic-Brazi.

1. Material și metodă

1.1. *Colectarea probelor*

Probele s-au colectat în vase de polietilenă de mică densitate. Vasele au fost în prealabil spălate cu detergent, cu apă multă și, în final, clătite cu apă distilată. Timpul scurs între colectarea probei și analizarea ei nu a depășit 24 de ore.

Biolog SIMION DRĂGAN, biolog LUCREȚIA GRAPINIUC, biochim. GHEORGHE NICOLAE și biolog MARIA POPOVICI, Combinatul petrochimic—Brazi.
Chim. JANOS FAZAKAȘ, Centrul de spectrometrie analitică — București.

1.2. *Aparatura*

S-a lucrat cu un spectrofotometru Instrumentation Laboratory 551 Video I [12]. Aparatul este dotat cu optică cu dublu fascicul, electronica lui fiind controlată de un microprocesor. S-a lucrat în flacără de aer-acetilenă. Drept sursă de radiație s-au utilizat lămpi cu cavitate catodică pentru Ca și K, la lungimi de undă de: $\lambda = 422{,}7$ nm, respectiv $\lambda = 766{,}5$ nm. Na s-a determinat flamfotometric la $\lambda = 589{,}0$ nm.

Stoichiometria flăcării a fost ajustată pentru a se obține absorbanța maximă. Măsurătorile s-au efectuat la înălțimea de 4 mm în flacără. Etaloanele concentrate de 1 000 p.p.m. s-au preparat prin diluarea unor fiole Titrisol Merck cu apă tetradistilată din recipient de cuarț. Etaloanele diluate au fost preparate înaintea începerii lucrului, prin diluări succesive cu o micropipetă reglabilă, de la 1 la 20 μl — tip Gilson.

1.3. *Probele*

Probele supuse analizării au fost prelevate din puncte diferite, situate pe fluxul epurării chimico-biologice a apelor reziduale de pe platforma Combinatului petrochimic-Brazi, astfel:

A — apele reziduale brute, care urmează a fi tratate chimico-biologic;

B — apele reziduale rezultate în urma tratării chimice, prin floculare și decantare-flotație;

C — apele care constituie efluentul final al stației, rezultat după parcurgerea etapei I de tratare biologică, prin procedeul cu nămol activ;

D — efluentul final, rezultat după parcurgerea treptei a II-a de tratare biologică, de apă tratată chimic.

Punctele de prelevare a probelor sînt marcate în figura 1.

2. Rezultate și discuții

2.1. Pentru a ușura urmărirea variației concentrațiilor ionilor de Ca^{2+}, Na^{+} și K^{+} aflați în apele reziduale din diverse faze ale procesului de epurare, s-a luat drept bază concentrația acestor elemente în apa brută de la intrarea în instalația de epurare chimico-biologică a apelor reziduale. Toate celelalte rezultate au fost exprimate procentual, în funcție de concentrația ionilor existenți în apa brută. Analiza probelor prelevate din cele patru puncte (punctul 1.3) a scos în evidență o serie de variații ale concentrațiilor de Ca, Na și K pe parcursul fluxului tehnologic de epurare, exprimate cifric în tabelul 1.

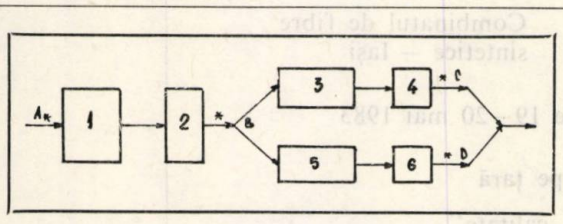


Fig. 1. Schema simplificată a instalației de epurare chimico-biologică a apelor reziduale din combinatul petrochimic Brazi și punctele de prelevare a probelor: *1* — floculator; *2* — decantor-flotator; *3* — bazin de aerare treapta I; *4* — decantor secundar I; *5* — bazin de aerare treapta II; *6* — decantor secundar II.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI CALCIULUI, SODIULUI ȘI POTASIULUI PE PARCURSUL FLUXULUI TEHNOLOGIC DE EPURARE

Proba	Elementul determinat		
	Ca, %	Na, %	K, %
A	100	100	100
B	145,8	99,3	86,2
C	104,2	102,4	69,2
D	116,3	100,8	56,9

Creșterea concentrației Ca^{2+} din proba *B* se explică prin faptul că, în procesul de epurare, în treapta chimică, se adaugă drept agent de floculare $Ca(OH)_2 + FeSO_4$. Scăderea concentrației ionilor de calciu din efluentul final — probele *C* și *D* — față de apa tratată chimic — proba *B* — cu 41, respectiv 29%, se explică prin faptul că nămolul biologic reține calciul ca necesar pentru suportul său anorganic. Scăderea concentrației de calciu în efluentul final se datorește, probabil, și timpului de staționare a amestecului de apă epurată, plus nămol activ, în decantoarele secundare.

Pentru sodiu, variațiile cuprinse între 0,7 și 2,3% sînt nesemnificative, indicînd faptul că nici tratamentul chimic și nici cel biologic nu afectează concentrația acestuia.

Potasiul are o comportare deosebită de cea a sodiului. Astfel, prin tratare chimică, ionii de potasiu sînt reținuți pînă la 14%, față de concentrația aflată în apele brute.

Concentrația în K^{+} continuă să scadă pînă la 69, respectiv 56,9%, în treptele biologice, aceasta explicîndu-se, desigur, prin necesarul reprezentînd consumul biologic de K al nămolului activ. Diferența între aceste două valori din efluenții finali este direct determinată de calitatea și cantitatea de nămol activ aflat în cele două bazine de aerare (tabelul 2), care funcționează în paralel (fig. 1).

Tabelul 2

INDICII DE CALITATE AI NĂMOLULUI ACTIV ÎN PERIOADA RECOLTĂRII PROBELOR

Nr. probă	Treapta biologică I		Treapta biologică II	
	volumul de nămol, ml/l	substanța uscată, g/l	volumul de nămol, ml/l	substanța uscată, g/l
1	570	1,7	310	1,3
2	500	—	360	—
3	500	1,8	400	1,4
4	530	—	380	—
5	500	2,1	350	1,5
6	520	—	380	—

2.2. Printr-o altă serie de determinări, realizate pe probe filtrate și nefiltrate (tabelul 3), se relevă

Tabelul 3

DATE COMPARATIVE REZULTATE DIN PROBE FILTRATE ŞI NEFILTRATE

Proba	Elementul determinat					
	Ca,	%	Na,	%	K,	%
	N*	F**	N	F	N	F
A	100	98,2	100	98,8	100	99,3
B	100	92,5	100	99,1	100	100,7
C	100	98,8	100	103,0	100	98,7
D	100	97,9	100	97,9	100	101,2

* Proba nefiltrată
** Proba filtrată

că în probele conţinînd ape reziduale analizate, Ca, Na şi K există sub formă solubilă.

3. Concluzii

Procedeul de determinare a Ca, Na şi K din probe de ape reziduale, prin spectroscopie de absorbţie atomică, are randament mare şi precizie bună, de ordinul a 1—2%.

Concentraţiile de Ca, Na şi K din probele de apă reziduală analizate nu se schimbă prin filtrare.

Diminuarea de 29 pînă la 41% din concentraţia calciului este determinată de tratarea biologică a apei reziduale.

Concentraţia sodiului nu suferă, practic, nici un fel de modificare, pe parcursul întregului flux tehnologic de epurare.

Concentraţia de potasiu descreşte atît după tratare chimică, cît mai ales prin tratare biologică, concentraţia sa în efluentul final atingînd valori de doar 56,1%, din cea aflată în apa brută.

Bibliografie

1. SHUMAN, M. S. şi FOGLEMAN, W. W., J. Water Poll. Control Fed., **48**, nr. 6, 1976, p. 998.
2. BURRELL, D. C., Atomic Spectrometric Analysis of Heavy Metal Polluants in water, Ann. Arbor Science, Publ. Inc. Ann. Arbor, Michgan, 1974.
3. WALSH, A., Anal. Chem., **46**, 1974, 698 A.
4. MINEAR, R. A., HUDERSON, J. S., McENTYRE, C. L., ROSE, R. R., ALLEN, H. E. şi CHEN-MING SU, J. Water Poll. Control Fed. **47**, nr. 6, 1975, p. 1 118.
5. HARRISON, J. S. şi colab. Met. Metal Form., **41**, 1974, p. 27.
6. VAN LOON, I. C. şi colab., Water, Air, Soil Poll., **2**, 1974, p. 473.
7. EMMEL, R. H. şi colab., Amer. Lab., **9**, 1977, p. 93.
8. GUILLAUMIN, I. C., Atomic Absorption Newsletter, **13**, 1974, p. 135.
9. SHUMAN, M. S. şi FOGLEMAN, W. W., J. Water Poll. Control Fed., **51**, nr. 6, 1979, p. 1 108.
10. DICK, T. A., Proc. Conf. Calcium. Waters Sewage Effluents At. Absorpt. Spectrophotom. HMSO, London, Eng., 1978.
11. OGURO, H., Bunseki Kagaku, **23**, 1974, p. 1 369.
12. EMMEL, R. H., STUX, R. L. şi SOTERA, J., Atomic Absorption Methods Manual, **1**, Instrumentation Laboratory Inc. Analytical Instrument Division, 1976.

Intrat în redacţie: 5.VII.1982

Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor
Comisia de chimie analitică

Consiliul judeţean al sindicatelor — Iaşi

Combinatul de fibre sintetice — Iaşi

organizează, la Iaşi, în zilele de 19—20 mai 1983

A treia consfătuire pe ţară

„Chimia analitică şi controlul de calitate".

Rezumatele lucrărilor propuse spre includere în program vor fi trimise pînă la data de 1 aprilie la Ministerul Industriei Chimice — Direcţia tehnică.

RADU I. IATAN
LI YOUN SHENG

Proiectarea recipientelor solicitate la presiune exterioară laterală

C.Z. 66.023.23—98

În lucrare se prezintă cîteva dintre cele mai reprezentative relaţii de calcul al presiunii critice la pierderea stabilităţii elastice — locală şi generală — a învelişurilor cilindrice rigidizate transversal cu inele, sub acţiunea presiunii exterioare laterale. Se au în vedere atît construcţiile ideale, cît şi cele cu abateri de formă geometrică şi se prezintă, totodată, condiţiile în care sînt valabile aceste relaţii, oferindu-se proiectanţilor posibilitatea aplicării corecte şi a comparării critice a rezultatelor obţinute. În final se realizează exemplificarea pentru un caz dat, scoţîndu-se în evidenţă erorile ce se pot produce la alegerea condiţiilor calitative ale fabricării sau a modului de prindere a inelelor de mantaua cilindrică.

Some of the most representative relations of calculus for the critical pressure at losing the elastic stability — local and general — of the cyclindrical coatings transversally reinforced with rings, under the stress of the external side pressure, are presented. The ideal constructions, as well as those which do not have a perfect geometrical shape are described along with the conditions in which these relations are valid, thus providingthe designers with an example of correct application and critical comparison of the results obtained. Examples are given for a certain case, emphasizing the errors which could appear when chosing the manufacturing qualitative conditions or the way of fixing the rings on the cylindrical jacket.

В работе излагаются некоторые из наиболее важных уравнений для расчета критического давления при потере локальной и общей эластичной стабильности цилиндрических покрытий, упрочненных поперечными кольцами, под воздействием внешнего бокового давления. Имеются в виду как идеальные конструкции, так и конструкции с отклонениями по геометрической форме. Представлены одновременно условия в которых эти уравнения действительны, что существенно помогает проектировщикам. В конце работы приводится конкретный пример, с выявлением ошибок которые могут возникать при выборе качественных условий производства или способа закрепления колец к цилиндрическому кожуху.

Una dintre preocupările actuale şi de perspectivă ale proiectanţilor de utilaj tehnologic chimic (de dimensiuni şi mase considerabile) este aceea a reducerii valorilor maselor proprii ale construcţiilor (şi, implicit, scăderii costului acestora), în condiţiile păstrării sau sporirii capacităţii portante şi a fiabilităţii acestora. Se încearcă, în acest cadru, optimizarea construcţiilor, adoptîndu-se, în special, ca un criteriu de bază, masa minimă sau costul minim [1—6].

Stabilitatea recipientelor aflate sub presiune exterioară laterală, solicitate în domeniul elastic sau neelastic, a făcut obiectul a numeroase lucrări de specialitate [2—48]. Este studiată atît starea de eforturi unitare şi de deformare a corpurilor cu geometrie ideală, cît şi a corpurilor cu abateri de la geometria perfectă. Este binecunoscut, totodată, faptul că, în domeniul structurilor de tip înveliş, rezultatele cercetărilor experimentale, în mod deosebit, diferă mult unele de altele, datorită condiţiilor în care se efectuează experienţele şi imperfecţiunilor de formă geometrică apărute la fabricare, la transportare sau la montare, inerente, care influenţează imprevizibil starea de solicitare dată. Fenomenul de instabilitate a structurilor (sau de pierdere a stabilităţii) este un fenomen complex, care depinde de mulţi factori, ale căror influenţe nu pot fi prinse elocvent în formulele de calcul existente, dar în acelaşi timp şi periculos, întrucît modul de manifestare este brusc, fără semne prevestitoare. Se poate menţiona, de asemenea, că problema instabilităţii structurilor din plăci curbe, închise sau deschise, în prezent nu este pe deplin elucidată (cu excepţia structurilor folosite la navele spaţiale). Mai mult chiar, numeroasele formule de calcul de multe ori îl pun în încurcătură pe proiectant din punctul de vedere al alegerii celei care să ofere rezultatul cel mai sigur pentru o anumită

Dr. ing. RADU I. IATAN, Institutul politehnic. Bucureşti — Facultatea de mecanică.
Ing. LI YOUN SHENG, Institutul tehnologic — Nanjing, R. P. Chineză.

situație practică. Încercările experimentale la scară naturală, din cauza dimensiunilor mari ale utilajelor tehnologice la care se referă autorii, nu pot fi realizate ușor, iar cercetările efectuate pe modele introduc un element nou și greu de stăpînit: modelarea imperfecțiunilor de formă. În același timp, nu trebuie să se neglijeze și faptul că aproape fiecare placă curbă constituie un unicat din punctul de vedere al dimensiunilor, al materialului de construcție, al tehnologiei de fabricare etc., astfel încît abordarea statistică a abaterilor de formă asupra pierderii stabilității este practic imposibilă. Este și motivul pentru care în acest domeniu coeficienții de siguranță (sau de nesiguranță asupra rezultatelor calculului teoretic) au valori destul de ridicate, cu influență negativă asupra consumului de material metalic.

Reducerea masei proprii a construcțiilor, în general, și a aparaturii chimice, în special, poate fi realizată, în principal, prin utilizarea unor materiale de construcție cu rezistență mecanică mai ridicată (și, deci, cu cost unitar mai mare) sau materiale de construcție cu proprietăți mecanice mai scăzute (cost unitar mai scăzut), în condițiile adoptării unor soluții constructive corespunzătoare. Una dintre aceste soluții, care și-a manifestat utilitatea practică, este *rigidizarea* elementelor de construcție. Dacă rigidizarea ca metodă de soluționare a problemei puse în discuție este cunoscută de mult, nu același lucru se poate spune despre metodele de calcul al stării de deformare și de eforturi unitare în anumite zone ale construcției. Avîndu-se în vedere dificultățile de calcul întîmpinate, metodele de calcul propuse au un caracter aproximativ și limitat la cazuri particulare relativ simple, în majoritatea cazurilor practice singura metodă de verificare a eficacității unui anumit tip de rigidizare fiind metoda experimentală de măsurare a deformațiilor, respectiv a eforturilor unitare corespunzătoare.

Rigidizarea (fiind vorba de rigidizarea cu ajutorul nervurilor), ca soluție constructivă de reducere a masei proprii a construcțiilor ce fac obiectul acestui studiu, în condițiile sporirii valorilor parametrilor de regim, poate fi întîlnită în cadrul recipientelor stabile sub presiune interioară [7, 13, 14, 16, 17, 22, 23, 48, 50—62] sau sub presiune exterioară [2—5, 7, 9, 12, 18—23, 40, 48, 50, 57, 58, 63—69], precum și al celor comprimate axial [7, 11, 21, 23], de exemplu. Pe lîngă rolul de a spori capacitatea portantă a construcțiilor, nervurarea longitudinală, inelară sau combinații ale acestora sînt utilizate și pentru intensificarea proceselor de transfer termic [71—83] și a celor de amestecare a diferitelor medii [23, 84, 85], de exemplu. În afara rigidizării cu nervuri longitudinale, inelare sau rețea cu nervuri longitudinale și inelare, în practică se impune și rigidizarea cu inele dispuse în diagonală, de regulă, sub un unghi de 45° față de axa de rotație a învelișului (tip fagure sau tip vafă).

Rigidizarea transversală cu inele

Cercetările teoretice și experimentale indică faptul că odată cu rigidizarea transversală a învelișului cilindric închis, neted, cu inele, se realizează o considerabilă sporire a capacității portante, pe de o parte, și reducerea influenței abaterilor de formă și, implicit, creșterea fiabilității, pe de altă parte. Se menționează totodată că, la o aceeași capacitate portantă, învelișurile cilindrice întărite cu inele au o masă proprie de 1,5 ori mai mică decît a celor nerigidizate [70].

Întărirea transversală cu inele își găsește, datorită avantajelor menționate anterior, largă aplicabilitate în practică, în domeniul recipientelor cu mantale exterioare de încălzire, a recipientelor lucrînd sub vacuum (coloane de distilare), de condensare etc. sau a coloanelor de tubare de diametru mare (diametre nominale de 1000—6000 mm și lungimi de 50—1000 m [86]), utilizate pentru tubarea și, respectiv, consolidarea peretelui puțurilor de mine, căilor de comunicație și de serviciu ale marilor depozite subterane pentru hidrocarburi, de exemplu etc. Toate aceste construcții au ca element constructiv principal mantaua cilindrică executată din table roluite în virole, cu grosime constantă pe toată lungimea sau cu variații de grosime, după cum presiunea exterioară are valoare constantă sau variabilă (de exemplu, presiunea hidrostatică sau litostatică). Îmbinarea tablelor pentru formarea virolelor, pe de o parte, și a virolelor între ele, pentru realizarea mantalei cilindrice, pe de altă parte, se execută prin suduri cap la cap, de rezistență și de etanșeitate, decalate între ele în conformitate cu prevederile normativelor în vigoare [87]. În ceea ce privește dispunerea inelelor transversale, se arată că aceasta se poate face, în funcție de condițiile concrete de lucru, în interiorul sau în exteriorul mantalei cilindrice. Fixarea acestor inele este preferabil să se facă prin cordoane discontinue de sudură, de o parte și de alta a inelului (fig. 1), și numai în cazuri bine justificate, prin cordoane continue de sudură (în momentul în care începe procesul de dezvoltare a ondulațiilor la pierderea stabilității, între inel și înveliș apar forțe de forfecare cu valori importante, ce trebuie preluate de îmbinare). La fixarea alter-

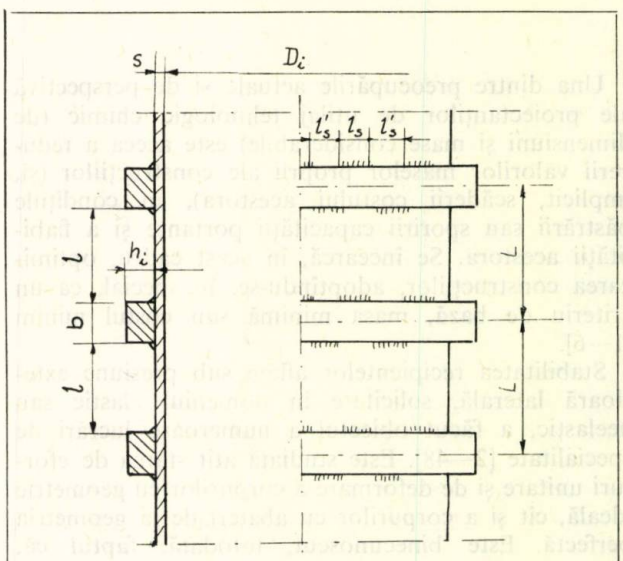


Fig. 1

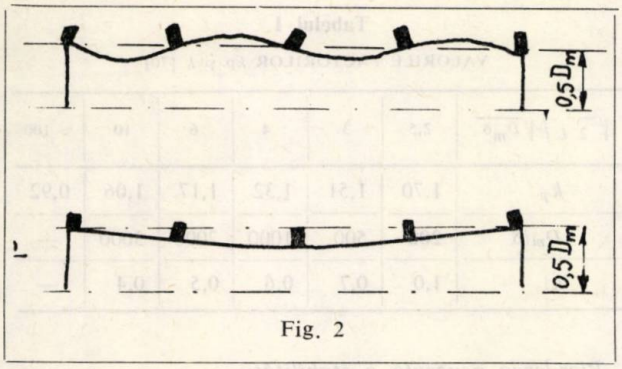


Fig. 2

nantă a inelelor de mantaua cilindrică se recomandă ca [86, 87]:

$$l_s \leqslant 8\ s;\ l'_s \leqslant 8\ s;\ \sum_{i=1}^{n_{cs}} l_{si} \geqslant 0{,}5\ \pi\ D_e = 1{,}571\ D_e. \quad (1)$$

Avînd în vedere că valoarea sarcinii critice scade simţitor dacă nu există o conlucrare perfectă între inel şi manta, trebuie să se acorde o atenţie deosebită executării îngrijite a îmbinărilor menţionate. În aceste situaţii, în afara defectelor întîlnite la învelişurile netede, ca diferenţe de grosime a peretelui, denivelări iniţiale etc., mai pot apărea defecte, ca: lipsa de planeitate a suprafeţei de rezemare a inelului, lipsa de perpendicularitate a planului acestuia la axa învelişului, deformaţii iniţiale ale secţiunii profilului din care s-a obţinut inelul etc. Reducerea valorii critice se mai datoreşte şi rigidităţii insuficiente a inelului, la răsucire, în cazul profilului nesimetric [70, 88]. Utilizarea învelişurilor rigidizate transversal numai cu inele este justificată şi din punct de vedere tehnologic. Se relevă însă faptul că necesitatea asigurării stabilităţii învelişului pe zona dintre două inele vecine, la presiuni relativ mari, poate duce la consum considerabil de material metalic pentru executarea acestora, caz în care este recomandabilă soluţia constructivă combinată, cu nervuri inelare şi longitudinale, sau cea tip fagure [70].

După cum este cunoscut, pierderea stabilităţii structurilor cilindrice rigidizate transversal cu inele se poate produce [6, 15, 86, 88]:

— *local*, prin distorsionarea (ondularea) unuia sau a mai multor panouri dintre inelele de rigidizare, cînd acestea din urmă îşi păstrează forma circulară iniţială, dar pot roti în planul lor (fig. 2, a):

— *general* sau *integral*, cînd, în plus, se pot produce şi deplasări radiale ale inelelor de rigidizare (fig. 2, b).

Această pierdere a stabilităţii, în condiţiile de solicitare dată, poate fi în mic sau în mare [6, 7, 86, 88].

Pierderea locală a stabilităţii

Avînd în vedere că pierderea locală a stabilităţii poate fi considerată ca fiind caracteristică unui înveliş cilindric nerigidizat, valoarea presiunii laterale* (uniforme) critice, corespunzătoare, poate fi calculată utilizînd, de exemplu, indicaţiile din [87]:

a. Considerînd $p_{cr} \geqslant 2{,}6\ p_e$ şi fiind îndeplinită dubla inegalitate

$$1{,}644 \left(\frac{p_e}{E^t}\right)^{1/4} \leqslant \frac{L}{D_i} \leqslant 0{,}764 \left(\frac{E^t}{p_e}\right)^{1/6}, \quad (2)$$

poate fi calculată grosimea minimă a peretelui mantalei cilindrice cu formula:

$$s = 1{,}178 \cdot D_i \cdot \left(\frac{p_e}{E^t} \cdot \frac{L}{D_i}\right)^{2/5} + c_1 + c_{r1}. \quad (3)$$

Este necesar, în acest caz, să fie îndeplinită şi condiţia:

$$\frac{\delta}{D_i} \leqslant 1{,}1 \left(\frac{L}{D_i} \cdot \frac{\sigma_c^t}{E^t}\right)^{2/3}. \quad (4)$$

Dacă:

$$\frac{L}{D_i} > 0{,}764 \left(\frac{E^t}{p_e}\right)^{1/6}, \quad (5)$$

atunci:

$$s = 1{,}059\ D_i \left(\frac{p_e}{E^t}\right)^{1/3} + c_1 + c_{r1}, \quad (6)$$

situaţie în care trebuie să fie satisfăcută şi condiţia:

$$\frac{\delta}{D_i} \leqslant 0{,}95 \left(\frac{\sigma_c^t}{E^t}\right)^{1/2} \quad (7)$$

b. Presupunînd cunoscută grosimea mantalei cilindrice şi îndeplinită condiţia:

$$2{,}121 \left(\frac{\delta}{D_i}\right)^{1/2} \leqslant \frac{L}{D_i} \leqslant 0{,}707 \left(\frac{D_i}{\delta}\right)^{1/2}, \quad (8)$$

presiunea critică se determină cu relaţia:

$$p_{cr1} = 1{,}69\ E^t \cdot \frac{D_i}{L} \left(\frac{\delta}{D_i}\right)^{5/2}, \quad (9)$$

fiind necesar ca $p_{cr1} \geqslant 2{,}6\ p_e$. În acelaşi timp, trebuie să fie satisfăcută şi condiţia (4). Atunci cînd:

$$\frac{L}{D_i} > 0{,}707 \left(\frac{D_i}{\delta}\right)^{1/2}, \quad (10)$$

presiunea critică are expresia:

$$p_{cr2} = 2{,}21\ E^t \left(\frac{\delta}{D_i}\right)^3 \quad (11)$$

şi, de asemenea, $p_{cr2} \geqslant 2{,}6\ p_e$. De această dată trebuie să fie îndeplinită şi condiţia (7).

De remarcat faptul că relaţiile anterioare sînt valabile numai pentru domeniul elastic de solicitare.

În lucrarea [86], pentru aceeaşi zonă cilindrică netedă, dintre două inele de rigidizare, se indică pe baza rezultatelor obţinute de Meck, următoarele expresii pentru presiunea critică a mantalelor cilindrice executate din oţel ($\mu = 0{,}3$):

a — pentru $\theta < 0{,}7632\ (D_m/\delta)$:

$$p_{sm_1}^L = \frac{3{,}5853\ E^t}{k_r\,\theta - 1{,}22\ (k_r - 0{,}5)} \cdot \left(\frac{\delta}{D_m}\right)^2; \quad (12)$$

* Mai este denumită şi presiune unilaterală.

b — pentru $3 < \theta < 0{,}7632$ (D_m/δ):

$$p^L_{sm2} = \frac{3{,}5853\ E^t}{\theta - 0{,}61} \cdot \left(\frac{\delta}{D_m}\right)^2; \quad (13)$$

c — pentru $\theta > 1{,}9079$ (D_m/δ);

$$p^L_{sm3} = 2{,}1978\ E^t\ (\delta/D_m)^3; \quad (14)$$

d — pentru $0{,}7632$ $(D_m/\delta) \leqslant \theta \leqslant 1{,}9079$ (D_m/δ):

$$p^L_{sm4} = \frac{E^t}{3 + 0{,}5\,\lambda^2}\left(\frac{2\delta}{D_m}\right)\left[0{,}1832\left(\frac{2\delta}{D_m}\right)^2(3 + \lambda^2) + \frac{\lambda^4}{(4 + \lambda^2)^2}\right], \quad (15)$$

unde (pentru $\mu = 0{,}3$) [15, 86];

$$k_r = 1 - 1{,}7\,\frac{A_i}{A_i + \delta l} \cdot \frac{sh\ \beta \cos \beta + ch\ \beta \sin \beta}{sh\ 2\beta + \sin 2\beta};$$

$$\beta = 0{,}9089\ l(D_m\ \delta)^{-1/2};\ \theta = 1{,}381\ l\ (D_m\ \delta)^{-1/2}; \quad (16)$$

$$\lambda = 1{,}571\ (D_m/l).$$

Valoarea minimă a presiunii critice p^L_{sm} poate fi stabilită pe baza formulei aproximative [86]:

$$p^L_{sm} = 0{,}7\ p^L_{smi}, \quad (17)$$

unde $i = 1, 2, 3, 4$, (relaţiile (12) — (15)).

Aşa cum s-a amintit în introducerea acestui studiu, în literatura de specialitate există multe relaţii de calcul al presiunii laterale critice (von Mises, Southwell, Bresse-Bryan, Némec, Brownell-Young etc.), dintre care cea mai utilizată este formula von Mises, pusă sub forma:

$$p_{cr3} = 7{,}2\,\frac{E^t\ \delta^3}{L^2\ D_m}, \quad (18)$$

pentru cilindri foarte scurţi, la care $L \leqslant 1{,}773\sqrt{D_m \cdot \delta}$;

$$p_{cr4} = 2{,}828\ k_p \cdot k\,\frac{E^t\ \delta^{5/2}}{L\ D_m^{3/2}}, \quad (19)$$

pentru cilindri scurţi, la care $1{,}773\sqrt{D_m \cdot \delta} < L \leqslant 17{,}73\sqrt{D_m \cdot \delta}$;

$$p_{cr5} = 2{,}602\ k\,\frac{E^t\ \delta^{5/2}}{L\ D_m^{3/2}}, \quad (20)$$

pentru cilindri cu lungime medie, la care $L > 17{,}73\sqrt{D_m \cdot \delta}$;

$$p_{cr6} = 2{,}2\,\frac{Et \cdot \delta^3}{D_m^3}, \quad (21)$$

pentru cilindri lungi, la care $L \geqslant 1{,}188\ D_m\sqrt{D_m/\delta}$.

Factorii k_p şi k iau valorile indicate în tabelul 1.

În condiţiile unor calcule aproximative, de informare sau de orientare, presiunea critică superioară minimă se mai poate evalua şi cu cunoscuta formulă hiperbolică a lui Southwell, adusă la forma (pentru $\mu = 0{,}3$);

$$p_{cr7} = 2{,}4472\ E^t\ (D_m/L) \cdot (\delta/D_m)^{5/2}, \quad (22)$$

care furnizează valori uşor subevaluate şi, deci, acoperitoare.

Tabelul 1

VALORILE FACTORILOR k_p şi k [70]

$\sqrt{2}\,L/\sqrt{D_m\delta}$	2,5	3	4	6	10	> 100
k_p	1,70	1,51	1,32	1,17	1,06	0,92
D_m/δ	200	500	1000	2000	3000	—
k	1,0	0,7	0,6	0,5	0,4	—

Pierderea generală a stabilităţii

Conform [70], presiunea critică laterală pentru pierderea generală a stabilităţii este:

$$p^G_{cr_1} = 4{,}016\ k_1\,\frac{E^t \cdot \delta^{5/2}}{L\ D_m^{3/2}} \cdot Z^{3/5}, \quad (23)$$

pentru $Z = 1-20$ şi;

$$p^G_{cr_2} = 2{,}659\ k_1\,\frac{E^t \cdot \delta^{5/2}}{L\ D_m^{3/2}} \cdot Z^{3/4}, \quad (24)$$

cînd $Z > 20$. În aceste relaţii, coeficientul $k_1 = 0{,}5-0{,}8$ ţine seamă de calitatea fabricării (valorile mai mari se iau în calcul în cazul unei realizări îngrijite). Rigiditatea relativă a învelişului rigidizat cu inele, pentru $\mu = 0{,}3$, are relaţia:

$$Z = \frac{10{,}92\ I_x}{L\ \delta^3}, \quad (25)$$

unde:

$$I_x = I_i + A_i\ (i_0 - r_0)^2 + 0{,}092\ L\ \delta^3 + L\ \delta r_0^2, \quad (26)$$

în care (fig. 3):

$$r_0 = \frac{A_i\ i_0}{A_i + L\ \delta};\ i_0 = y_0 + 0{,}5\ \delta. \quad (27)$$

Dacă nu este asigurată conlucrarea perfectă a inelului cu învelişul cilindric (îmbinări prin puncte rare de sudură sau nituri rare) pentru calculul lui Z se consideră $I_x = I_i$.

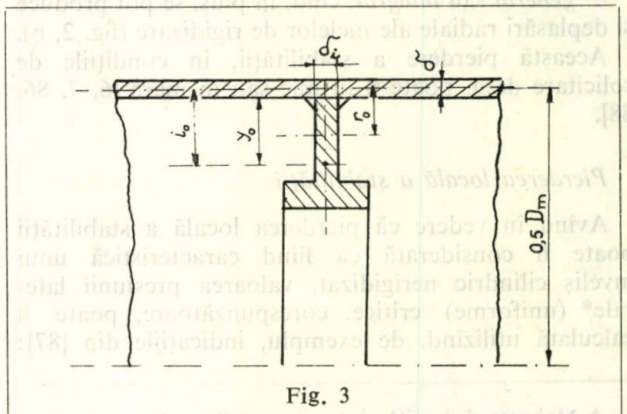


Fig. 3

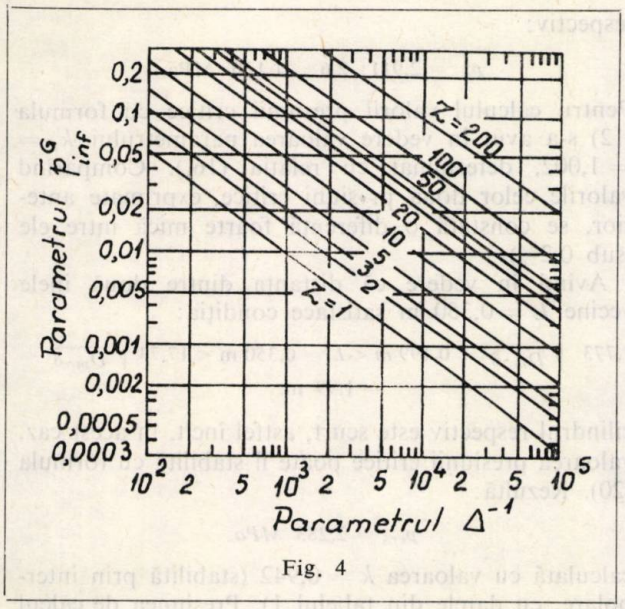


Fig. 4

În lucrarea [87], pentru elementele cilindrice la care:

$$\frac{L_c}{D_i} < 0{,}768\, K^{-1/2} \left(\frac{D_i}{\delta}\right)^{1/2}, \tag{28}$$

se recomandă, pentru calculul presiunii critice, expresia:

$$p^G_{cr3} = 1{,}69\, K^{3/2}\, E^t \left(\frac{D_i}{L_c}\right) \cdot \left(\frac{\delta}{D_i}\right)^{5/2}, \tag{29}$$

iar pentru elementele cilindrice la care:

$$\frac{Lc}{D_i} \geqslant 0{,}768\, K^{-1/2} \left(\frac{D_i}{\delta}\right)^{1/2}, \tag{30}$$

formula;

$$p^G_{cr_4} = 2{,}1996\, K^2\, E^t \left(\frac{\delta}{D_i}\right)^3, \tag{31}$$

unde:

$$K = \left[1 + \frac{10{,}92}{L\,\delta^3}\left(I_i + r_0^2\,\frac{A_i + l_{ef}\,\delta}{A_i + l_{ef}\,\delta}\right)\right]^{1/2}, \tag{32}$$

în care l_{ef} are cea mai mică valoare dintre L (ales) și $1{,}1\sqrt{D_m\delta}$.

Prin iterații succesive, presiunea critică poate fi stabilită și cu formula — atribuită lui Meck — [15,86]:

$$p^G_{crM} = (n^2 - 1)\,\frac{8\,E^t\,I_x}{D_m^3\,L} + E^t\left(\frac{\delta}{D_m}\right)\frac{2\,\lambda_c^4}{\left[k_r'\,(n^2-1) + 0{,}5\,\lambda_c^2\right](n^2+\lambda_c^2)^2}, \tag{33}$$

ca valoare critică superioară, în care:

$$\lambda_c = \frac{\pi}{2}\left(\frac{D_m}{L}\right);\quad k_r' = \left(1 + \frac{A_i}{L\,\delta}\right)^{-1}. \tag{34}$$

Presiunea critică inferioară, minimă, se determină cu formula [89]:

$$p^G_{crm} = 0{,}2026\,\bar{p}^G_{inf}\,E^t \cdot \frac{L^2\,\delta}{D_m^3}, \tag{35}$$

în care valoarea factorului adimensional $\bar{p}^G_{inf}$ se determină din figura 4, în funcție de valorile parametrilor Z și

$$\Delta = 8{,}92\left(\frac{\delta\,D_m}{L^2}\right)^2. \tag{36}$$

În lucrarea [18] se indică, pentru calculul valorii presiunii critice a cilindrilor nervurați, expresia:

$$p^G_{cr_5} = \frac{2{,}2\,E^t}{D_i^3}\left(\delta^3 + \frac{12\,I_i}{L^2}\right), \tag{37}$$

unde $L < 0{,}77\,D_i\sqrt{D_i/\delta}$. Folosirea formulei (37) se limitează, ca și relațiile anterioare, la domeniul elastic de solicitare și următoarele restricții: pentru $L \geqslant 0{,}5\,D_i$ expresia este recomandată pentru orice L_c/D_i, iar pentru $L < 0{,}5\,D_i$ se folosește pentru $L_c > 8\,D_i$. Se apreciază, totodată, că formula (37) poate fi acceptată și pentru $L_c < 8\,D_i$, în cazul $L < 0{,}5\,D_i$, fiindcă ea dă o abatere de care ține seamă rezerva de stabilitate. În toate situațiile menționate, presiunea critică stabilită cu expresia (37) nu trebuie să aibă valoare mai mare decît cea dată de formula:

$$p^G_{cr6} = \frac{1{,}69\,E^t\,\delta^{5/2}}{L\,D_i^{3/2}}. \tag{38}$$

După cum se poate ușor constata, relațiile anterioare ale presiunii critice leagă trei variabile: δ, L și I_i (mărimile D_i și E^t se consideră date). Se remarcă că una și aceeași valoare $P^G_{cr5,6}$ poate fi obținută pentru diferite combinații δ, L și I_i. Ca rezultat al acestei situații, recipientul poate avea diferite consumuri de metal și diferite prețuri. Hotărîrea finală a proiectantului trebuie să conducă la un consum minim de metal și, pe cît posibil, și la un preț redus, prin adoptarea unor profiluri metalice și a unor distanțe dintre inele, raționale din punct de vedere tehnologic. În acest mod, prin considerarea $p_{cr} = c_s \cdot p_e$ și a unor valori uzuale pentru L și I_i se poate stabili valoarea necesară a grosimii recipientului neted.

Aplicații numerice

Pentru exemplificarea relațiilor indicate în cele ce preced, se consideră un recipient cilindric cu lungimea $L_c = 7$ m și diametrul interior $D_i = 1{,}8$ m, solicitat de presiunea exterioară $p_e = 0{,}4$ MPa. Grosimea de rezistență, necesară, se estimează la $\delta = 0{,}007$ m, astfel încît $D_m = D_i + \delta = 1{,}807$ m. Materialul de construcție este oțel *K* 52 STAS 2883/3—80, pentru care, la temperatura de funcționare a recipientului $t = 143$°C (presiunea corespunzătoare a vaporilor de apă, saturați, este de 0,3931 MPa [90]), $E^t = 19{,}32 \times 10^4$ MPa, $\sigma_c^t = 284$ MPa — calculate prin interpolare —, respectiv $\mu = 0{,}3$.

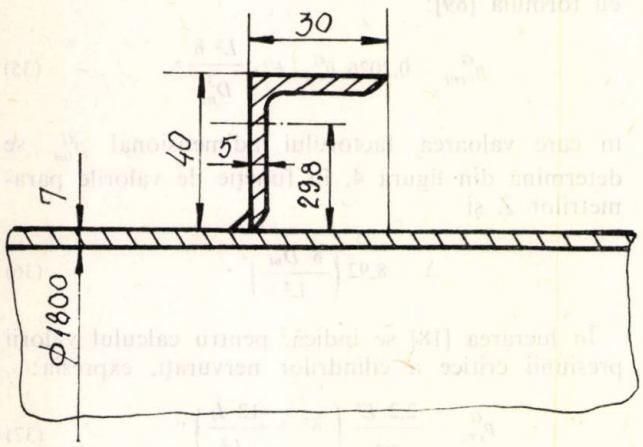


Fig. 5

Pentru calculele care urmează se are în vedere o distanță între inelele de rigidizare transversală, $L = 0{,}350$ m.

Pierderea locală a stabilității. Condiția (2) este îndeplinită:

$$0{,}0625 < 0{,}1944 < 6{,}767,$$

astfel încît grosimea minimă a peretelui recipientului ia valoarea, calculată cu relația (3),

$$s = 0{,}0059 + 0{,}002 + 0{,}0011 = 0{,}009 \text{ m}.$$

în care s-au considerat: $c_1 = 0{,}002$ m; $c_{r1} = 0{,}0011$ m. Întrucît $\delta = 0{,}007$ m, rezultă că și condiția (4) este îndeplinită:

$$0{,}0039 < 0{,}0048.$$

Dacă, pe de altă parte, se consideră cunoscută grosimea de rezistență $\delta = 0{,}007$ m, se constată că este îndeplinită condiția (8):

$$0{,}1323 < 0{,}1944 < 11{,}337.$$

astfel încît cu ajutorul formulei (9) rezultă valoarea presiunii critice:

$$p_{cr1} = 1{,}583 \text{ MPa} > 2{,}6 \times 0{,}4 = 1{,}04 \text{ MPa}.$$

Așa cum s-a constatat anterior, este îndeplinită și condiția (4).

Utilizînd relațiile $(16_2) - (16_4)$ rezultă:

$$\beta = 2{,}748;\ \theta = 4{,}175;\ \lambda = 8{,}349.$$

Observîndu-se că $3 < \theta = 4{,}175 < 197{,}015$, se utilizează pentru calculul valorii presiunii critice relația (13). Se obține:

$$p^L_{sm2} = 2{,}916 \text{ MPa}.$$

astfel încît, cu un coeficient de siguranță $c_s = 2{,}6$, rezultă o presiune de calcul:

$$p_c = 2{,}916 : 2{,}6 = 1{,}122 \text{ MPa} > p_e = 0{,}4 \text{ MPa}.$$

Deoarece $\theta < 197{,}015$, presiunea critică mai poate fi calculată și cu ajutorul formulei (12). În acest caz:

$$p^L_{sm1} = 2{,}911 \text{ MPa}.$$

respectiv:

$$p_c = 2{,}911 : 2{,}6 = 1{,}120 \text{ MPa}.$$

Pentru calculul valorii presiunii critice cu formula (12) s-a avut în vedere valoarea parametrului $k_r = 1{,}002$, determinat cu relația (16_1). Comparînd valorile celor două presiuni critice, exprimate anterior, se constată o diferență foarte mică între ele (sub 0,2%).

Avînd în vedere că distanța dintre două inele vecine $L = 0{,}350$ m satisface condiția:

$$1{,}773 \sqrt{D_m \cdot \delta} = 0{,}199\ m < L = 0{,}350 \text{ m} < 17{,}73 \sqrt{D_m \cdot \delta} = 1{,}99 \text{ m}.$$

cilindrul respectiv este scurt, astfel încît, în acest caz, valoarea presiunii critice poate fi stabilită cu formula (20). Rezultă:

$$p_{cr5} = 2{,}283\ MPa.$$

calculată cu valoarea $k = 0{,}942$ (stabilită prin interpolare, cu datele din tabelul 1). Presiunea de calcul are valoarea:

$$p_c = 2{,}283 : 62, = 0{,}878\ MPa > p_e = 0{,}4\ MPa.$$

Folosind formula lui Southwell rezultă:

$$p_{cr\,7} = 2{,}280\ MPa$$

și, în continuare:

$$p_c = 2{,}280 : 2{,}6 = 0{,}877\ MPa.$$

Pierderea generală a stabilității. Considerîndu-se, pentru rigidizarea transversală, inele executate din oțel cu aripi neegale (fig. 5)

LL $45 \times 30 \times 5$ STAS 425—70, pentru care $A_i = 3{,}52 \times 10^{-4}$ m^2; $I_i = 6{,}98 \times 10^{-8}$ m^4; $y_0 = 0{,}0298$ m; $i_0 = y_0 + 0{,}5\delta = 0{,}0333$ m; $r_0 = (3{,}52 \times 10^{-4} \times 0{,}0333) : (3{,}52 \times 10^{-4} + 0{,}35 \times 0{,}007) = 0{,}00418$ m; $I_x = (6{,}98 + 29{,}848 + 1{,}1044 + 4{,}2807) \times 10^{-8} = 42{,}2131 \times 10^{-8}$ m^4.

Dacă se are în vedere egalitatea $I_x = I_x$, se obține $Z = 38{,}398$, astfel încît presiunea critică are valoarea, calculată cu formula (24):

$$p^G_{cr\,2} = 19{,}106\ MPa.,$$

respectiv:

$$p_c = 19{,}106 : 2{,}6 = 7{,}348\ MPa;$$

dacă se ia în considerație $I_x = I_i$, se obține $Z = 6{,}349$ și deci:

$$p^G_{cr\,1} = 1{,}871\ MPa.,$$

calculată cu relația (23), iar, mai departe

$$p_c = 1{,}871 : 2{,}6 = 0{,}720\ MPa.$$

Adoptînd pentru exemplificare indicațiile din lucrarea [87]. se constată că:

$$l_{ef} = \min\ (L = 0{,}350 \text{ m};\ 1{,}1 \sqrt{D_m \cdot \delta} = 0{,}124 \text{ m}),$$

astfel încît:

$$l_{ef} = 0{,}124 \text{ m}.$$

Cu datele de calcul necesare se obține valoarea $K = 6{,}840$ și întrucît este îndeplinită inegalitatea (28):

$$L_c/D_i = 3{,}89 < 4{,}709,$$

valoarea presiunii critice se stabilește cu formula (29):

$$p^G_{cr\,3} = 1{,}416\ MPa,$$

respectiv:

$$p_c = 1{,}416 : 2{,}6 = 0{,}545\ MPa.$$

Formula (37) conduce la obținerea valorii:

$$p^G_{cr\,5} = 1{,}574\ MPa.$$

respectiv:

$$p_c = 1{,}574 : 2{,}6 = 0{,}606\ MPa.$$

Se constată totodată că $p^G_{cr\,5} = 1{,}574$ MPa $< P^G_{cr\,6} = 1{,}584$ MPa.

Concluzii

În cele prezentate anterior, pentru cazul stabilității elastice, s-au indicat cîteva dintre cele mai uzuale relații de calcul al presiunii critice, caracteristică recipientelor cilindrice rigidizate transversal cu inele. S-au avut în vedere atît situațiile în care relațiile respective nu iau în considerație abaterile de la forma ideală, cît și situațiile în care expresiile presiunii critice sînt afectate de prezența acestor abateri. Așa cum s-a constatat, relațiile (19), (20), respectiv (23) și (24) au în vedere reducerea valorii presiunii critice, datorită existenței neregularităților de formă. Pe de altă parte, însă, se remarcă faptul că valoarea factorului k_1 se alege orientativ, fără a avea o legătură directă și precisă cu valoarea abaterilor, așa cum, de altfel, indică și Stewart, propunînd, pentru stabilirea valorii minime a presiunii critice, utilizarea unui factor demultiplicator, de corectare $k_s = 1{,}27$ [6, 7, 28]. O legătură mai precisă între valoarea presiunii critice și valoarea abaterilor măsurate este redată de relația [30, 45]

$$p_{cr\,\min} = \frac{p_{cr}}{1 + 1{,}5\,u\left(1 - 0{,}02\,\frac{D_m}{L}\sqrt{\frac{D_m}{\delta}}\right)\frac{p_{cr}}{p_{crc}}}, \quad (39)$$

unde p_{cr} este presiunea critică calculată pentru configurații ideale,

$$p_{crc} = 2\,\sigma^t_c\,\frac{\delta}{D_m}, \quad (40)$$

iar

$$u = 2\,\frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\max} + D_{\min}}. \quad (41)$$

Exemplificările realizate în finalul acestei lucrări arată, pentru cazul practic ales, o bună concordanță între rezultatele obținute cu diferitele relații de calcul. Se scoate în evidență, în special, faptul că rezultatele formulelor (23), (24), pe de o parte, și (29), (31), (37), pe de altă parte, pot fi mult diferite, dacă se consideră o fixare continuă a inelelor de rigidizare la virolele cilindrice, și rezultate comparabile, atunci cînd inelele sînt fixate discontinuu. Este demn de remarcat faptul că proiectantul trebuie să aibă în vedere aceste valori obținute, cu atît mai mult cu cît lucrările [18, 87] de exemplu, nu dau indicații precise asupra modului de fixare a inelelor, în cazul formulelor propuse.

Avînd în vedere faptul că în situațiile practice, concrete, este recomandat să se aleagă valoarea minimă a presiunii critice, la pierderea locală și la pierderea generală a stabilității, se constată că, în cazul exemplului ales, valori mai mici se obțin pentru pierderea generală a stabilității elastice (ca situație particulară) — acceptate totuși din punct de vedere tehnic. Avantajul prezenței inelelor, în cazul expus, este acela al reducerii lungimii cilindrilor netezi și, deci, al sporirii pe această cale, a valorii presiunii critice. În cazul utilizării în calcul a lungimii cilindrului $L_c = 7$ m, valorile determinate ale presiunii critice se micșorează de 20 de ori ($L_c/L = 20$).

Exprimările anterioare, pe lîngă posibilitățile oferite pentru compararea rezultatelor privind valoarea presiunii critice, laterală, a recipientelor cilindrice rigidizate cu inele, pot constitui, într-o etapă ulterioară o bază a optimizării construcțiilor de genul menționat.

Notații

l_s — lungimea cordonului descontinuu de sudură pentru fixarea inelului de virola cilindrică;
l'_s — distanța dintre două cordoane discontinue de sudură, alăturate, și de aceeași parte a inelului;
s — grosimea de proiectare a peretelui mantalei cilindrice;
D_e — diametrul exterior al mantalei cilindrice;
n_{cs} — numărul cordoanelor discontinue de sudură, aflate pe o parte a inelului de rigidizare;
p_e — presiunea exterioară laterală, la temperatura de lucru, MPa;
E^t — modulul de elasticitate longitudinală al materialului de construcție, la temperatura de lucru, MPa; dacă inelele și mantaua cilindrică au materiale diferite, în calcul se va lua valoarea cea mai mică a lui E^t;
L — distanța dintre planele de așezare a inelelor, conform figurii 1, m;
D_i — diametrul interior al mantalei cilindrice, m;
c_1 — adaos pentru condiții de exploatare [87], m;
c_{r_1} — adaos pentru rotunjire (mai mare decît abaterea negativă, admisibilă, a grosimii tablei), m;
σ^t_c — limita convențională de curgere a materialului de construcție a mantalei cilindrice, la temperatura de lucru, MPa;
δ — grosimea de rezistență a mantalei cilindrice, m;
t — temperatura de lucru, °C;
p_{cr} — presiunea critică laterală, MPa;
k_r, β, θ, λ — factori adimensionali calculați cu expresiile (16);
$D_m = D_i + \delta$ — diametrul mediu al mantalei cilindrice, m;
k_p, k — factori adimensionali, ale căror valori se stabilesc din tabelul 1;
k_1 — factor care ține seamă de calitatea fabricării mantalelor cilindrice;
Z — rigiditatea relativă, stabilită cu formula (25);
A_i, I_i — aria și momentul de inerție ale secțiunii transversale a inelului de rigidizare, m² și m⁴;

I_x — momentul de inerţie al secţiunii transversale a inelului şi al secţiunii corespunzătoare din mantaua cilindrică, m⁴;

$l = L - b$ — distanţa dintre două inele vecine, m;

b — lăţimea suprafeţei de rezemare a inelului pe mantaua cilindrică, m;

y_o — poziţia centrului de masă al secţiunii transversale a inelului, m;

i_o — poziţia centrului de masă al secţiunii transversale a inelului în raport cu suprafaţa mediană a mantalei cilindrice, m;

r_o — poziţia centrului de masă al secţiunii transversale a inelului şi a porţiunii aferente din mantaua cilindrică, m;

L_c — lungimea cilindrului supus presiunii exterioare laterale, m;

K — rigiditate relativă calculată cu formula (32);

l_{ef} — lungimea zonei de influenţă a inelului de rigidizare, m;

n — numărul de ondulaţii la pierderea stabilităţii;

λ_c, k'_r — factori adimensionali, calculaţi cu expresiile (34);

Δ — factor adimensional, calculat cu expresia (36).

Bibliografie

1. BAJENOV, A. V., Izghib ţilindriceskih obolociek v uprugoi srede. Lvov. 1975.
2. KROKEL, K., Maschinenbautechnik, **14**, nr. 5, 1965, p. 243.
3. RESTIVO, A. C., Konstruirovanie i tehnologhia maşinostroeniia, 1966., nr. 3, 1966., p. 17.
4. KLESCEEV, I. S., Vestnik maşinostroeniia, nr. 5, 1970, p. 15.
5. KLESCEEV, I. S., Vestnik maşinostroeniia, nr. 2, 1969, p. 39.
6. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
7. PAVEL, A. Stabilitatea recipientelor, IPGG, Bucureşti, 1969.
8. TEODORESCU, ST., NICOLAE.V., Rev. Chimie, **31**, nr. 9, 1980, p. 909.
9. BERGLUND, W. J., KLOSNER, M. J., Prikladnaia mehanika, nr. 3, 1968, p. 283.
10. GARNET, H., LEVY, A., Prikladnaia mehanika, nr. 4, 1969, p. 189.
11. HUTCHINSON, W. J., FRAUENTHAL, C. J., Prikladnaia mehanika., nr. 4, 1969, p. 134.
12. MANEVICI, I. A., Izv. AN S.S.S.R., Mehanika, nr. 6, 1965, p. 106.
13. BIRON, A., SAWCZUK A., Prikladnaia mehanika, nr. 1, 1967 p. 43.
14. BAHKE, E., Konstruktion, 1957, nr. 3, p. 88.
15. MECK, R. H., Konstruirovanie i tehnologhia maşinostroeniia., nr. 3, 1965 p. 138.
16. KAT, M. A., Teoriia uprugosti, Moskva, 1956.
17. ZOREV, N. N., ş.a., Vestnik maşinostroeniia, nr. 2, 1969 p. 57.
18. KULAKOV, M. V., Vestnik maşinostroeniia, 1971, nr. 1, p. 26.
19. KURILEV, F. V., SIMONOV, P. Iu., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenia, nr. 8, 1970, p. 6.
20. KULAKOV, M. V., Vestnik maşinostroeniia, nr. 1, 1973, p. 19.
21. AMIRO, IA. I., ZARUTKII, A. V., POLIAKOV, S. P., Rebristîe ţilindriceskie obolociki, Kiev, 1973.
22. BIRGHER, I. A., Kruglie plastinki i obolociki vraşceniia, Moskva, 1961.
23. RENERT, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic. **1**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
24. JINESCU, V. V., Aparate tip coloană. Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
25. PAVEL, A. ş.a., Rev. Chim. **30**, nr. 6, 1979, p. 593.
26. TEWES, V., TU, 19, 1978, nr. 12, p. 397.
27. KANEVSKI, V. M., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 7, 1978, p. 11.
28. PAVEL, A., POPA, A., Rev. Chim. **28**, nr. 8, 1977 p. 755.
29. ANTONA, E., Rivista di Ingegneria, nr. 12, 1967, p. 981.
30. ANNARATONE, D., Rivista di Ingegneria, nr. 6, 1964, p. 613. nr. 7, p. 722. 1966, nr. 2, p. 121.
31. BARUCH, M., Prikladnaia mehanika, nr. 2, 1971, p. 267.
32. IATAN, I. R., Studiul actual al metodelor de calcul pentru recipiente sub presiune cu părţi nervurate (referat doctorat). Bucureşti, 1976.
33. KRÖKEL, K., Maschinenbautechnik, nr. 8, 1965, p. 401.
34. KRÖKEL, K., JAHRIG, E., Maschinenbautechnik, nr. 11, 1965, p. 561.
35. OTTE, S., Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke Magdeburg. nr. 8, 1970, p. 963.
36. HÖFF, J. N., Prikladnaia mehanika, nr. 3, 1965, p. 60.
37. HÖFF, J. N., RENFIELD, W. L., Prikladnaia mehanika. nr. 3, 1965, p. 70.
38. KRÖKEL, K., Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, nr. 5/6, 1965, p. 547.
39. KULAKOV, M. V., Vestnik maşinostroeniia, nr. 1, 1974, p. 37.
40. * * * Procinosti, ustoicivosti, kolebaniia, Moskva, 1968.
41. KABANOV, V. V., Izv. AN S.S.S.R., Mehanika, nr. 1, 1963, p. 181.
42. PESLIAK, A. IU., Izv. AN S.S.S.R., Mehanika i maşinostroenie, nr. 6, 1963, p. 147.
43. MOSAKOVSKI, I. V., SMELII, N. G., Izv. AN S.S.S.R., Mehanika maşinostroenia, nr. 4, 1963, p. 162.
44. ESSLINGER, M., Chem. Ing. Tech., nr. 11, 1973, p. 770.
45. CIPRIAN, J., Chem. Ing. Techn., nr. 11, 1973, p. 804.
46. BROWNELL, L., YOUNG, E. H., Process equipement design. Ed. John Wiley and Sons. London 1959.
47. HARVEY, F. J., Theory and Design of Modern Pressure Vessels, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1974.
48. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Cod, An American National Standard, Section VIII. Division 1, 1974.
49. RENERT, M., Buletinul ISCIR, nr. 10, 1970.
50. THEOCARIS, P. S., HILL, P. W., Transactions of the ASME (Prikladnaia mehanika). nr. 3, 1966, p. 132.
51. * * * RS 2442—70. Ausrüsungen für die Chemie und Erdölverarbeitung Behälter und Apparate.
52. * * * NID 5087—73, Prescripţii tehnice pentru proiectarea, fabricarea, controlul şi recepţia aparatelor tip recipient stabile, ICPUCR, Bucureşti.
53. * * * NID 5085—73. Prescripţii tehnice pentru proiectarea, fabricarea, controlul şi recepţia aparatelor tip coloană, ICPUCR, Bucureşti.
54. RENERT, M., IATAN, I. R., CHIRIAC, V., Construcţii de flanşe cu nervuri de rigidizare. Elemente de calcul. Comunicare prezentată la Sesiunea ştiinţifică a I.P.B., 10—11 april. 1971.
55. RENERT, M., IATAN, I. R., Consideraţii asupra calculului de rezistenţă a flanşelor cu nervuri. Sesiunea ştiinţifică a I.P.B., 16—17 noiemb. 1974.
56. RENERT, M., IATAN, I. R., POPA, A., GHERGHEL, D., Asupra calculului flanşelor cu nervuri, Sesiunea ştiinţifică a I.P.B., 21—23 dec. 1972.
57. NEMIROVSKI, Iu. V., RABOTNOV, Iu. N., Izv. AN S.S.S.R. OTH Mehanika i maşinostroenie, nr. 3, 1963, p. 83.
58. IVLEV, D. D., LISTROVA, Iu. P., NEMIROVSKI, Iu. V., Izv. AN S.S.S.R., Mehanika i maşinostroenie, nr. 4, 1964, p. 77.
59. KOWALEVSKI, J., KLAUS, V. LAAR, Zeitschrift für Flugwissenschaften. **18**, 1970, nr. 7, p. 234.
60. KULIEV, I. P., ALIEV, S. M., MAIDELMAN, V. I., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 9, 1968, p. 10.
61. DURELLI, I. A., ş.a., Konstruirovanie i tehnologhiia maşinostroenia, nr. 4, 1971, p. 12.
62. TIMOSHENKO, S. P., WOINOWSKY—KRIGER, S., Teoria plăcilor plane şi curbe (trad. din l engleză). Ed. tehnică. Bucureşti. 1968.
63. * * * GOST 14 249—73. Sosudî i apparatî. Normî i metodî rasceta procinosti.
64. VOLIMIR, A. S., Ustoicivosti deformiruemih sistem. Izd. 2-e, Moskva, 1967.
65. GREBEN, E. S., Izv. AN SSSR, Mehanika, nr. 6, 1965, p. 106.
66. DAREVSKI, V. M., Izv. AN S.S.S.R. OTH. Mehanika i maşinostroenie, nr. 3, 1963, p. 73.
67. DETINKO, F. M., FASTOVSKI, V. M., Vestnik maşinostroeniia, nr. 7. 1966, p. 42.
68. GUSEV, B. M., Nekotorie voprosî rasceta na ustoicivosti tonkostennîh ţilindriceskih obolociek himiceskoi apparaturî. Trudî NIIHIMMAS, vip. 50, 1966 (citată în [5]).
69. RENERT, M., TANASE, G., Calculul şi construcţia utilajului chimic, **1**, ed. II-a. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.
70. LIZIN, T. V., PIATKIN, A. V., Proektirovanie tonkostennîh konstrukţii, Moskva, 1976.
71. PLETNITKAIA, A. B., Himiceskoe i nefteanoe maşinostroenie, nr. 1. 1961, p. 17.
72. * * * Himiceskoe i nefteanoe maşinostroenie, nr. 2, 1963, p. 46.
73. ROIZEN, L. I., Himiceskoe i nefteanoe maşinostroenie, nr. 6, 1963, p. 23.
74. * * * Rivista di Ingegneria, nr. 3, 1965, p. 223.
75. KOLOBOV, A. F., Himiceskoe i nefteanoe maşinostroenie, nr. 7. 1974, p. 26.
76. * * * Rivista di Ingegneria, nr. 9, 1964, p. 987.
77. DELCROIX, J., Rivista di Ingegneria, nr. 12, 1965, p. 1196.
78. PARTEL, G., Rivista di Ingegneria, nr. 5, 1964, p. 487.
79. BONO, S., Rivista di Ingegneria, nr. 1, 1963, p. 30.
80. * * * Studiul introducerii răcirii cu aer a acidului sulfuric (faza absorbţie-uscare). Contract I.P.B. — C.I.C. Turnu-Măgurele. 1974.
81. * * * Studiul posibilităţii de introducere a condensatoarelor răcite cu aer la concentrarea acidului fosforic. Contract I.P.B. — C.I.C., Năvodari, 1974.
82. BRATU, EM., ş.a., Răcirea cu aer în industria chimică. Universitatea Bucureşti, 17—18 mai 1975.
83. * * * Studiul şi testarea schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare. Contract I.P.B. — I.U.C. Griviţa Roşie Bucureşti.
84. ZAITEV, G. P., STRELIAEV, V. S., TIMOFEEV, A. F., Vestnik maşinostroeniia, nr. 6, 1970, p. 42.
85. KANTOROVICI, Z. B., Maşinî himiceskoi promîşlenosti, I, Moskva, 1957.
86. PAVEL, A., Mine, Petrol şi Gaze, **32**, nr. 11, 1981, p. 545, nr. 12, 1981, p. 594.
87. * * * M.A.T.M.C.G.F.F. — I.S.C.I.R., Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune, C 4—78.
88. RENERT, M., Stabilitatea învelişurilor (manuscris).
89. GUSEV, B. M., Rascetî na procinosti. Moskva, Maşinostroenie, **14**, 1969. p. 309 (citată în 86).
90. RAZNJEVIC, K., Tabele şi diagrame termodinamice (trad. din limba sîrbo-croată), Ed. tehnică. Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 12. VI. 82

LIVIU ONICIU
LIANA MUREȘAN

Polarografie neconvențională. I

Considerații teoretice

Curentul total observat într-un proces electrochimic conține două componente: unul faradaic și altul capacitiv.

Curentul faradaic reflectă transferul de electroni prin interfața electrod-soluție, valoarea lui, la timpul t fiind dată, într-o primă aproximație, de ecuația Ilkovič:

$$I_t = 708\ zD^{1/2}\ c\ m^{2/3}\ t^{1/6} \qquad (1)$$

în care:

I_t este curentul la timpul t, μA;
z — numărul de electroni implicați în reducerea sau oxidarea substanței electroactive;
D — coeficientul de difuziune, cm^2/s;
c — concentrația, 10^{-3} mol· cm^{-3};
m — viteza de curgere a mercurului, mg/s;
t — timpul scurs de la începutul formării picăturii de mercur, s.

Curentul mediu din timpul vieții unei picături se obține integrînd curentul în funcție de timp pe durata picăturii și împărțind la timpul de picurare. Curentul faradaic este maxim la sfîrșitul fiecărei picături.

Curentul capacitiv apare din cauza încărcării interfeței electrod-soluție, care posedă caracteristicile unui condensator. Curentul capacitiv este generat atît de schimbarea potențialului de electrod, cît și de modificarea mărimii picăturii de mercur; la potențial constant, el apare din cauza schimbării suprafeței electrodului. Acest curent capacitiv poate fi anodic sau catodic, funcție de potențialul electrodului față de potențialul încărcării nule (PIN). Variația curentului capacitiv în funcție de „vîrsta" picăturii este dată de relația:

$$I_c = 0{,}00569\ C\ (\varepsilon_{max} - \varepsilon)\ m^{2/3}\ t^{-1/3} \qquad (2)$$

în care:

C este capacitatea diferențială a stratului dublu;
ε_{max} — PIN, raportat la EHN, ECS sau alt standard electrodic, V;
ε — potențialul electrodului, față de un electrod de referință, V;
m — viteza de curgere a mercurului, mg/s;
t — timpul, scurs de la începutul formării picăturii, s.

Variația curentului faradaic I_F și a curentului capacitiv I_C în funcție de timp este prezentată în figura 1.

Cînd curentul faradaic este mult mai mare decît curentul capacitiv, determinările cantitative sînt relativ precise și prin metodele polarografiei convenționale. Dificultăți mari apar la concentrații mici ale speciei analizate, cînd curentul faradaic este comparativ cu curentul capacitiv, sau chiar mai mic, rezultatele fiind afectate de erori nepermis de mari.

Eforturile desfășurate pentru extinderea aplicabilității metodei în domeniul concentrațiilor foarte mici s-au soldat cu elaborarea unor variante neconvenționale, utilizate în prezent cu succes și în cercetarea cinetică a interfeței electrod/electrolit.

Clasificarea metodelor polarografice neconvenționale

Metodele neconvenționale de polarografie cel mai des utilizate pot fi clasificate după cum urmează:

1. Metode de stare staționară: Polarografia diferențială; derivată; intermitentă (tastpolarografia).

2. Metode de stare nestaționară: Polarografia cu impulsuri; normală; diferențială.

Polarografia în curent alternativ: de curent sinusoidal; de undă patrată; cu punte de impedanțe; cu detecția selectivă a fazei; cu intermodulare; cu rectificarea curentului faradaic; cu înregistrarea armonicilor superioare ale semnalului de curent.

Polarografia osciloscopică de potențial controlat: cu baleiaj simplu; cu baleiaj multiplu.

Polarografia osciloscopică de curent controlat.

Polarografia de înaltă frecvență.

Polarografia inversă și de stripare.

Sensibilitățile acestor metode, variabile de la o metodă la alta, sînt superioare alternativei convenționale. Alegerea uneia sau a alteia dintre metode depinde de scopul pe care și l-a propus experimentatorul, unele fiind preferate în determinările cantitative, iar altele la măsurători cinetice. În general, pentru a obține informații cît mai complete despre sistemul studiat, se recomandă utilizarea mai multor metode. De asemenea, metodele neconvenționale nu trebuie considerate ca substituente ale variantelor convenționale ci, uneori, ca metode complementare ale acestora.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU și chim. LIANA MUREȘAN, Universitatea „Babeș Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Metode de stare staţionară

I.1. *Polarografia diferenţială*

Dificultatea măsurării curentului faradaic în prezenţa curenţilor capacitivi de acelaşi ordin de mărime a dus la elaborarea unor metode în care se încearcă minimizarea sau chiar eliminarea contribuţiei curentului nefaradaic. Una dintre primele metode adoptate a fost metoda diferenţială [1].

Iniţial, metoda urmărea diferenţa curenţilor care traversează două celule polarografice identice, din care una conţine numai soluţie de fond, iar cealaltă soluţie de fond adiţionată de specia depolarizantului studiat; variaţia acestei diferenţe se reprezintă în funcţie de tensiunea aplicată. Sensibilitatea metodei este mai mare decît cea a polarografiei convenţionale, deoarece se compensează atît curentul capacitiv, cît şi cel rezidual (datorat de pildă impurităţilor) şi coboară la concentraţii de $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-7}$ M. Puterea de rezoluţie a metodei este mai bună, mai ales atunci cînd în celula de referinţă nu se găseşte numai soluţie de fond ci şi o cantitate cunoscută din depolarizantul studiat, iar la o sincronizare bună a celor două capilare se elimină şi maximele din polarogramele clasice.

Principalul dezavantaj al metodei constă tocmai în dificultăţile pe care le întîmpină experimentatorul în realizarea sincronizării celor doi electrozi picători de mercur (EPM). Datorită acestui fapt, metoda este rar utilizată în varianta iniţială propusă, măsurătorile diferenţiale utilizate în prezent bazîndu-se pe diferenţa dintre valorile curentului înregistrate în două momente diferite ale vieţii unei picături, în aceeaşi celulă polarografică. Această diferenţă reprezintă semnalul de curent şi se înregistrează în funcţie de potenţialul aplicat. În funcţie de programul de variaţie a potenţialului se disting metode diferenţiale cu impulsuri, metode diferenţiale de curent alternativ, ş.a.m.d., şi asupra lor se va reveni. Se menţionează că în aceste variante sensibilitatea metodei atinge nivelul p.p.b.

1.2. *Polarografia derivată*

Metoda polarografică derivată se bazează pe o prelucrare a curbei curent—tensiune în timpul înregistrării polarogramei, respectiv pe derivarea acesteia cu ajutorul unor dispozitive ce conţin o reţea specială de filtre $R - C$ [1]. Polarogramele rezultate vor fi de tipul $\frac{dI}{dt} = f(\varepsilon)$ I fiind curentul înregistrat, iar ε potenţialul aplicat electrodului.

În principiu, metoda aduce avantajul înlocuirii saltului de potenţial, relativ şters, de pe curbele I/ε, cu un pic, mult mai uşor decelabil. Cu ajutorul acestei metode s-au determinat concentraţii de ordinul 10^{-7}M, dar sensibilitatea metodei este limitată de întîrzierea în timp indusă de filtrele R—C, de „zgomotul de fond al electrodului" şi/sau de nereproductibilitatea comportării acestuia datorită fluctuaţiilor de umezire la orificiul capilarei. De aceea, polarografia derivată se recomandă cu preferinţă pentru determinări calitative.

1.3. *Polarografia intermitentă* (Tastpolarografia)

Necesitatea îmbunătăţirii raportului dintre mărimea curentului faradaic (I_F) şi mărimea curentului capacitiv (I_C) a dus la apariţia polarografiei intermitente [1]. După cum se vede în figura 1, la sfîrşitul vieţii fiecărei picături curentul faradaic este maxim, în timp ce curentul capacitiv este minim. Măsurarea curentului polarografic numai într-o fracţiune de timp, spre sfîrşitul vieţii fiecărei picături, se soldează cu îmbunătăţirea raportului I_F/I_C şi deoarece între două măsurători înregistratorul nu funcţionează, metoda este discontinuă. Sincronizarea picăturii cu startul înregistratorului, momentul iniţial şi intervalul de măsurare se reglează electronic.

Sensibilitatea metodei ($\sim 10^{-6}$M) este mai bună decît în varianta convenţională, raportul semnal/zgomot de fond fiind îmbunătăţit. Precizia măsurătorilor este şi ea crescută datorită minimizării oscilaţiilor curentului, prin înregistrarea numai a unei porţiuni a curbei polarografice.

2. Metode de stare nestaţionară

2.1. *Polarografia cu impulsuri*

Principiul metodei constă în aplicarea unui semnal în trepte peste un potenţial continuu, menţinut constant sau peste unul care creşte controlat.

După modul de aplicare a impulsurilor şi după modul în care se efectuează măsurarea se disting două variante ale acestei metode: polarografia cu impulsuri în variantă normală şi polarografia cu impulsuri în variantă diferenţială.

2.1.1. *Polarografia cu impulsuri în varianta normală*

În această variantă, peste un potenţial continuu constant, ε_A, se suprapun impulsuri de amplitudine crescîndă $\Delta\varepsilon$, aşa cum este ilustrat în figura 2 [2].

Picătura de mercur creşte pentru o perioadă de timp τ, la potenţialul iniţial, după care primeşte impulsul de potenţial $\Delta\varepsilon$ timp de aprox. 50 ms. Curentul se măsoară la circa 40 ms după aplicarea impulsului, deci spre sfîrşitul vieţii picăturii de mercur, cînd curentul capacitiv este disparent. Polarogramele obţinute în acest mod au acelaşi aspect cu cele din polarografia convenţională; curentul limită de difuzie este însă mai mare decît în polarografia convenţională, deoarece, datorită impulsurilor aplicate, gradientul de concentraţie la interfaţa picătură/soluţie, în momentul măsurării, este considerabil mai mare.

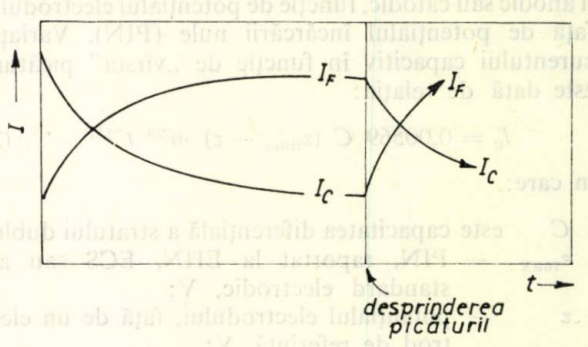


Fig. 1. Variaţia temporală a curentului faradaic şi a curentului capacitiv.

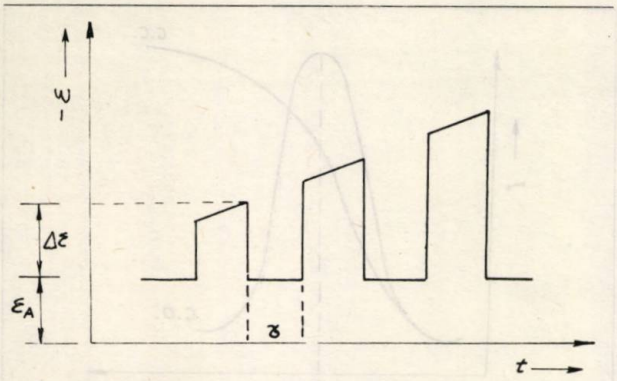


Fig. 2. Variația potențialului aplicat electrodului în funcție de timp în varianta normală a polarografiei cu impulsuri.

Curentul limită de difuzie în polarografia cu impulsuri este dat de ecuația lui Cottrell:

$$I = z\,F\,c\,A\sqrt{\frac{D}{\pi\,t}} \qquad (3)$$

în care:

z este numărul de electroni implicați în reducerea sau oxidarea substanței active;
F — numărul lui Faraday;
A — aria electrodului, cm^2;
c — concentrația speciei electroactive, 10^{-3} $mol \cdot cm^{-3}$;
D — coeficientul de difuzie, cm^2/s;
t — timpul, s.

În polarografia cu impulsuri de înaltă performanță în variantă normală [3] raportul semnal/zgomot de fond este mult îmbunătățit prin optimizarea momentului de măsurare a curentului generat de aplicarea impulsurilor. Pe această cale este posibilă eliminarea influenței curentului capacitiv.

2.1.2. *Polarografia cu impulsuri în varianta diferențială*

Una dintre cele mai sensibile metode care pot fi practicate cu ajutorul electrodului picător de mercur este polarografia cu impulsuri în variantă diferențială. În această metodă, se suprapun impulsuri de potențial $\Delta\varepsilon$ constante și mici (< 50 mV) peste o tensiune continuă care crește lent (circa 1 mV/s, figura 3). Curentul rezultat este măsurat de două ori: înainte de aplicarea impulsului și respectiv înainte de sfîrșitul impulsului. Diferența dintre curenții măsurați în cele două momente reprezintă semnalul de curent.

Într-o bună aproximație, diferența de curent variază în funcție de tensiunea aplicată ca și derivata undei polarografice, rezultînd un pic. Varianta diferențială este foarte sensibilă, decelîndu-se concentrații de ordinul a 5 p.p.b. Utilizarea ei nu se restrînge numai la electrodul picător de mercur (EPM), ci poate fi extinsă și la electrozi cu picătură suspendată sau la electrozi solizi (de exemplu din carbon vitros acoperit cu un film de mercur). În cazul utilizării EPM, trebuie evitați timpii de picurare prea mici, pentru a minimiza influența efectului de amalgamare cuplat cu difuziunea sferică, prezente mai ales în cazul proceselor de electrod cuasi-reversibile [4]. Eroarea cauzată de curentul de difuziune datorat creșterii picăturii în timpul măsurării poate fi minimizată utilizînd tehnici adecvate [5].

Metoda diferențială cu impulsuri se utilizează la analiza substanțelor organice și anorganice; dintre numeroasele ei aplicații se amintesc analiza urmelor de As (III), As(V) și a arsenului organic și anorganic total [6, 7] determinarea urmelor de molibden în medii de azotați [8], determinarea Ni(II) în soluții netamponate în electroliți cu oxigen dizolvat [9] și determinarea unor cationi organometalici [10]. Metoda a fost utilizată de asemenea la determinarea adeninei, a citosinei și a nucleozidelor [11], la analiza amestecurilor de coloranți alimentari [12], la analiza hormonilor [13], a proteinelor din ser [14], a corticoizilor [15] și a altor substanțe organice [16—18]. Polarografia cu impulsuri în variantă diferențială este o metodă utilă și la studiul speciilor electroactive ce se adsorb pe interfața electrod-electrolit [19—22].

Cu ajutorul acestei tehnici au putut fi determinate concentrații de ordinul 10^{-7} — 10^{-8} M și, în comparație cu metodele prezentate anterior, se observă și o ameliorare a factorului de interferență (valoarea limită a raportului de concentrații care permite să se deceleze specia aflată în concentrația cea mai mică) la $1:10^4$. În comparație cu polarografia intermitentă, în care măsurarea curentului are loc, de asemenea, la sfîrșitul vieții picăturii, polarografia diferențială cu impulsuri se remarcă prin modul de aplicare a tensiunii de polarizare. Astfel, în polarografia intermitentă măsurarea este discontinuă, dar tensiunea de polarizare a electrodului se aplică neîntrerupt, pe cînd în polarografia prin impulsuri, impulsul se aplică intermitent. Zgomotul de fond e mai redus și deoarece nu se pune atît de acut problema minimizării rezistenței soluției de fond, se pot utiliza și soluții mai diluate. Metoda polarografiei cu impulsuri se pretează la automatizări și computerizare [23—27].

2.2. *Polarografia în curent alternativ*

Polarografia în curent alternativ a devenit un domeniu de cercetare activă în ultimii ani ai deceniului 1940—50, grație eforturilor de pionerat ale lui Breyer, Guttmann, Grahame, Ershler, Randles ș.a. Datorită numeroaselor ei calități, dintre care

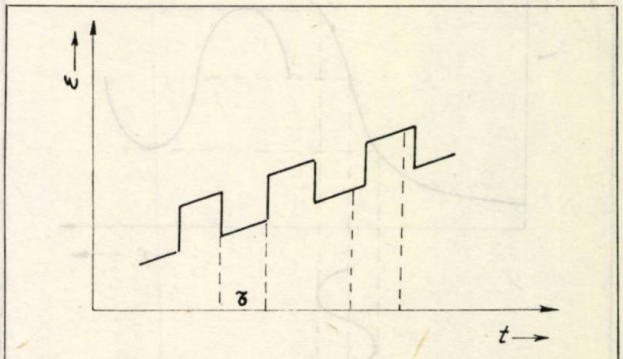


Fig. 3. Variația potențialului aplicat electrodului în funcție de timp în varianta diferențială a polarografiei cu impulsuri.

se menţionează marea sensibilitate şi deosebita precizie, rapiditatea şi posibilitatea aplicării ei la studii cinetice şi de electrosorbţie, metoda s-a bucurat de un interes crescînd şi în prezent constituie o tehnică esenţială în electrochimie.

În principiu, polarografia în curent alternativ urmăreşte modificarea impedanţei din celula polarografică, cauzată de suprapunerea unor curenţi alternativi de joasă amplitudine (< 10 mV) peste un curent continuu care generează un potenţial. Scopul ei constă în surprinderea corelaţiei care există între impedanţă şi cinetica reacţiei de electrod şi / sau a efectului concentraţiei unei specii electroactive aflate în soluţie asupra impedanţei. Amplitudinea curentului aplicat trebuie să fie nu numai mică, ci şi constantă, iar frecvenţa constantă să fie în domeniul (1—250 Hz). Tensiunea curentului alternativ poate varia sinusoidal, triunghiular, după o undă pătrată etc., în funcţie de scopul urmărit.

2.2.1. *Polarografia în curent alternativ sinusoidal*

Iniţial metoda s-a utilizat în scopuri calitative, urmărind curentul alternativ rezultat pe un osciloscop. Curentul este simetric numai atunci cînd punctul său de nul coincide cu potenţialul de semiundă al speciei considerate (fig. 4) [1]. Într-o altă variantă, se măsoară defazajul dintre curent şi tensiune cu ajutorul figurilor Lissajous; defazajul este minim la potenţialul de semiundă.

Utilizarea metodei pentru determinări cantitative se bazează pe măsurarea şi înregistrarea componentei alternative a curentului rezultat în funcţie de tensiunea continuă aplicată. Frecvenţa curentului alternativ aplicat trebuie să fie cu atît mai joasă cu cît impedanţa circuitului este mai mare. Cînd amplitudinea curentului depăşeşte 50 mV, caracteristica electrodului nu mai este liniară.

Polarogramele conţin „picuri" a căror înălţime maximă corespunde cu potenţialul de semiundă din polarograma în curent continuu (fig. 5).

Datorită existenţei curentului alternativ, depolarizantul trece neîntrerupt din forma oxidată în cea

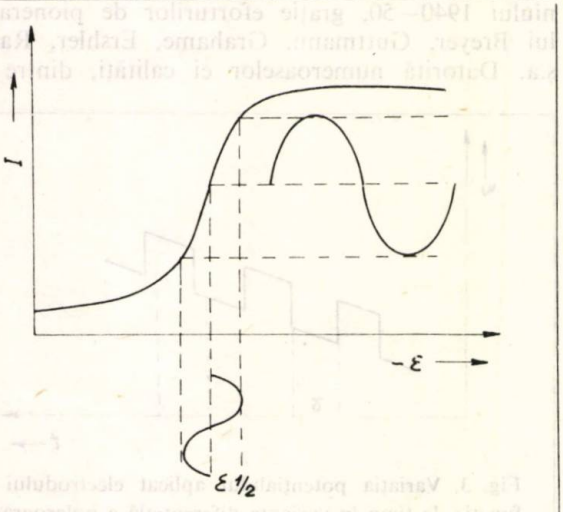


Fig. 4. Determinarea potenţialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ în polarografia de curent alternativ.

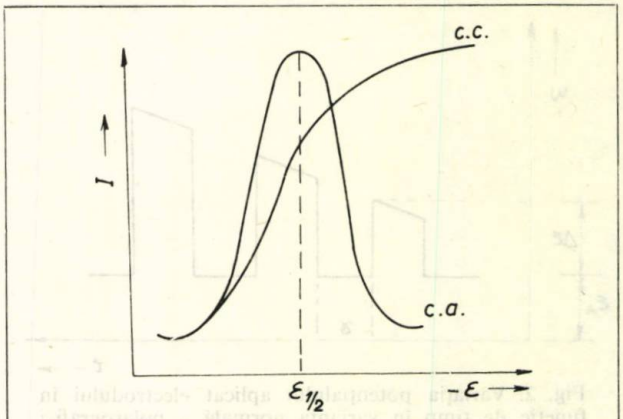


Fig. 5. Polarogramă în curent continuu (c.c.) şi în curent alternativ (c.a.).

redusă şi invers. De aici rezultă că înălţimea picurilor obţinute este funcţie de reversibilitatea reacţiei de electrod. Dacă potenţialul de oxidare şi potenţialul de reducere sînt depărtate unul de altul (cazul reacţiilor ireversibile), trecerea formei oxidate în forma redusă şi invers nu mai e posibilă, rezultînd un pic mai mic decît cel corespunzător unei reacţii reversibile. Pe acest fapt se bazează aplicarea metodei polarografice în curent alternativ în analiza urmelor [28]; cînd substanţa de analizat se reduce reversibil şi substanţele interferente ireversibil, este mult mai uşor de discriminat picul substanţei de analizat. Soluţia de fond se alege prin încercări şi nu este necesară dezaerarea acesteia, deoarece, şi oxigenul, care poate influenţa negativ aspectul polarogramelor, se reduce ireversibil.

Nu se observă alterări în forma calitativă a undei polarografice cînd se trece de la electrodul picător de mercur la un electrod staţionar (neglijînd modificarea de cinetică datorată schimbării materialului electrodului). Această situaţie contrastează cu cea din polarografia în curent continuu, unde forma polarogramei şi cronoamperograma cu baleiaj liniar diferă semnificativ.

Sensibilitatea metodei în curent alternativ permite decelarea unor concentraţii de depolarizant de 10^{-7} — 10^{-8} M. Precizia şi reproductibilitatea măsurătorilor în curent alternativ sînt îmbunătăţite şi datorită faptului că unda polarografică are un coeficient de temperatură mai mic decît polarograma în curent continuu, astfel încît controlul temperaturii nu este atît de critic [29]. Rezoluţia este bună, apropiindu-se de 0,045 V.

Metoda polarografică în curent alternativ a fost aplicată cu succes la analizele calitative şi cantitative ale unor depolarizanţi organici şi anorganici, la studiul solurilor [30], a medicamentelor [31] etc. Metoda permite decelarea unor cantităţi mai mici din unele substanţe în prezenţa unor cantităţi mari dintr-o altă substanţă care se reduc la un potenţial apropiat; un exemplu în acest sens îl constituie determinarea urmelor de Zn^{2+} în prezenţa unui mare exces de ioni Cd^{2+} [29]. În polarografia convenţională curentul mare datorat reducerii ionilor Cd^{2+} face dificilă măsurarea curentului mic datorat

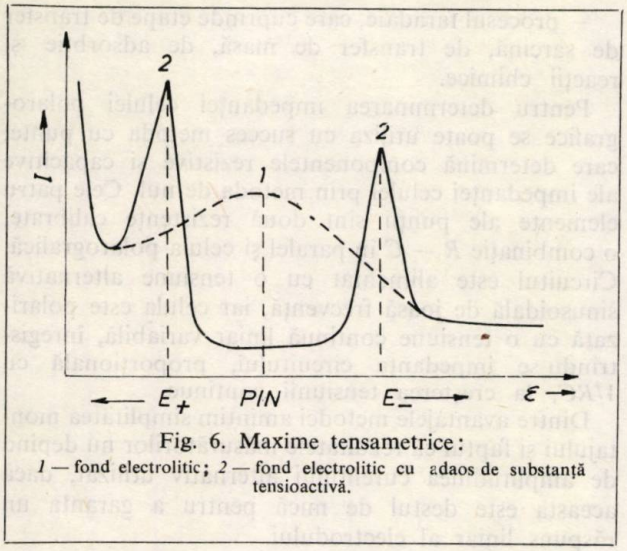


Fig. 6. Maxime tensametrice:
1 — fond electrolitic; *2* — fond electrolitic cu adaos de substanţă tensioactivă.

reducerii Zn^{2+}. Dimpotrivă, la polarografia în curent alternativ această dificultate nu apare deoarece curentul revine la valoarea de bază după fiecare pic. Aplicaţiile metodei nu se limitează numai la scopuri analitice; ele se pot extinde şi la abordarea unor studii termodinamice şi cinetice ale proceselor de electrod. Avantajul polarografiei în curent alternativ rezidă în posibilitatea de a surprinde răspunsul procesului faradaic la schimbarea rapidă a potenţialului.

Tehnica polarografică în curent alternativ permite investigarea fenomenelor de adsorbţie şi desorbţie pe electrozi a substanţelor superficial active. Studiul acestor procese prin măsurători de curent alternativ poartă numele de *tensametrie*. Figura 6 reproduce polarograma în curent alternativ a unei soluţii de fond (1) în comparaţie cu polarograma aceleiaşi soluţii conţinînd o substanţă superficial activă (2) [29]. Se observă din figură că în absenţa substanţei tensioactive, curba I/ε prezintă un maxim la potenţialul corespunzător maximului curbei electrocapilare. Cele două picuri de pe curba (2) apar datorită oscilaţiei substanţei tensioactive între starea adsorbită (E_+) şi desorbită (E_-) şi se numesc maxime tensametrice. În timpul cît substanţa tensioactivă este adsorbită pe suprafaţă, valoarea curentului de bază este mai coborîtă din cauza modificării capacităţii stratului dublu ce survine în urma adsorbţiei.

Principiul determinării electrosorbţiei prin polarografia în curent alternativ este ilustrat şi în figura 7 [32]. Se observă cum cantitatea de substanţă tensioactivă adsorbită induce modificări în forma curbelor C/ε, C fiind capacitatea diferenţială a stratului dublu, iar ε potenţialul aplicat.

Speciile neutre (neîncărcate) se adsorb în cantitate maximă la un potenţial corespunzător maximului curbei electrocapilare (potenţialul încărcării nule) şi cantitatea adsorbită din aceste specii scade la potenţiale mai pozitive sau mai negative decît PIN. La potenţiale suficient de îndepărtate, stratul dublu nu este alterat de prezenţa substanţelor tensioactive [29].

Speciile tensioactive cu sarcină electrică prezintă adsorbţie maximă fie în ramura catodică, fie în ramura anodică a curbei electrocapilare, în funcţie de semnul sarcinii, fără a produce în mod necesar micşorări ale curentului de bază. Undele tensametrice pot fi uşor distinse de undele polarografice în curent alternativ datorate speciilor depolarizante datorită faptului că ele nu au corespondent în polarografia în curent continuu ca polarogramele în curent alternativ.

2.2.2. *Polarografia de undă pătrată*

În polarografia de undă pătrată tensiunea alternativă suprapusă peste potenţialul continuu crescător aplicat electrodului este de undă pătrată. Frecvenţa curentului de undă pătrată se alege la 225 Hz [1], pentru că astfel se elimină perturbaţiile datorate frecvenţei curentului de la reţea şi graţie dependenţei curentului maxim de rădăcină pătrată a frecvenţei tensiunii alternative, se asigură liniaritatea caracteristicii electrodului.

Curentul capacitiv se elimină prin măsurarea curentului numai la sfîrşitul vieţii fiecărei picături, cînd creşterea suprafeţei picăturii în funcţie de timp este neînsemnată. Eliminarea curentului capacitiv este ilustrată în figura 8; deoarece curentul este înregistrat numai în timpul perioadei τ cînd componenta capacitivă s-a anulat, iar curentul faradaic are încă

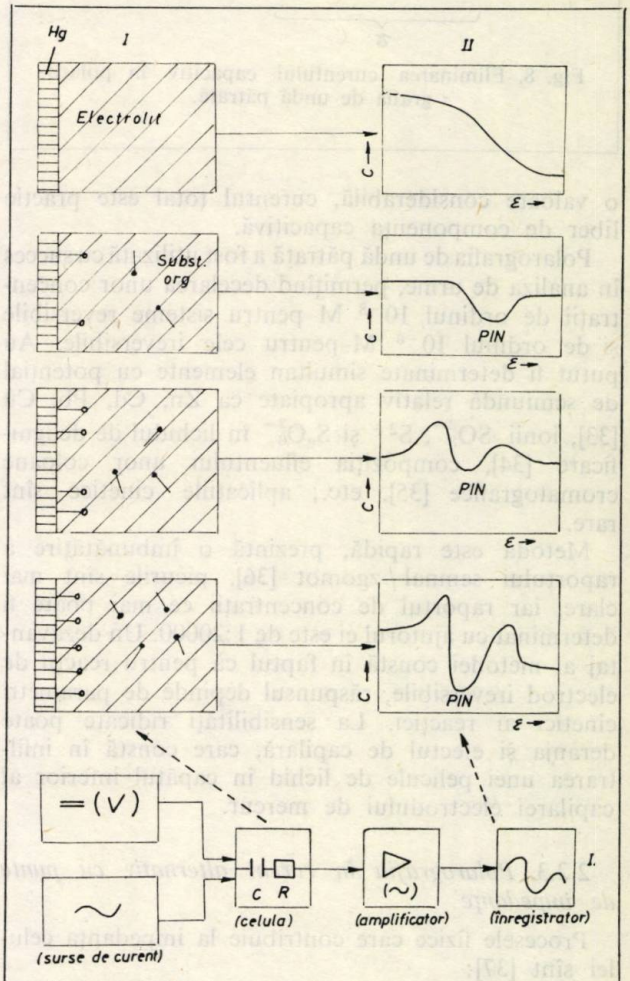


Fig. 7. Principiul determinării electrosorbţiei prin polarografia în curent alternativ:
I — interfaţă Hg/electrolit (la PIN); *II* — înregistrarea curbelor C—ε; *III* — polarograf în crt. ~,

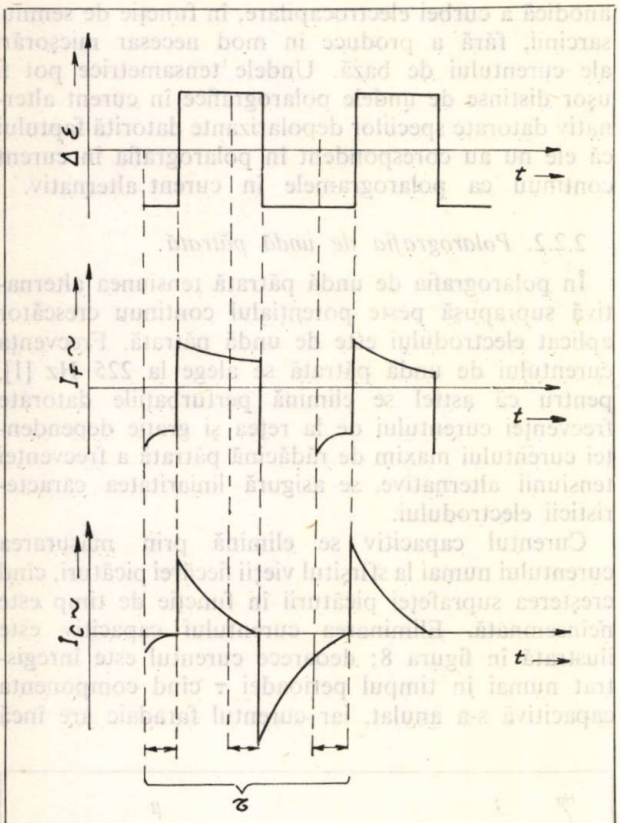


Fig. 8. Eliminarea curentului capacitiv în polarografia de undă pătrată.

o valoare considerabilă, curentul total este practic liber de componenţa capacitivă.

Polarografia de undă pătrată a fost utilizată cu succes în analiza de urme, permiţînd decelarea unor concentraţii de ordinul 10^{-8} M pentru sisteme reversibile şi de ordinul 10^{-6} M pentru cele ireversibile. Au putut fi determinate simultan elemente cu potenţial de semiundă relativ apropiate ca Zn, Cd, Pb, Cu [33], ionii SO_3^{2-}, S^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$ în lichidul de delignificare [34], compoziţia efluentului unor coloane cromatografice [35], etc.; aplicaţiile cinetice sînt rare.

Metoda este rapidă, prezintă o îmbunătăţire a raportului semnal / zgomot [36], picurile sînt mai clare, iar raportul de concentraţii ce mai poate fi determinat cu ajutorul ei este de 1:20000. Un dezavantaj al metodei constă în faptul că pentru reacţii de electrod ireversibile, răspunsul depinde de parametri cinetici ai reacţiei. La sensibilităţi ridicate poate deranja şi efectul de capilară, care constă în infiltrarea unei pelicule de lichid în capătul inferior al capilarei electrodului de mercur.

2.2.3. *Polarografia în curent alternativ cu punte de impedanţe*

Procesele fizice care contribuie la impedanţa celulei sînt [37]:

— migraţia ionică, ce determină printre altele rezistenţa ohmică a celulei;

— încărcarea stratului dublu de la interfaţa metal — soluţie care furnizează un curent alternativ;

— procesul faradaic, care cuprinde etape de transfer de sarcină, de transfer de masă, de adsorbţie şi reacţii chimice.

Pentru determinarea impedanţei celulei polarografice se poate utiliza cu succes metoda cu punte, care determină componentele rezistive şi capacitive ale impedanţei celulei prin metoda de nul. Cele patru elemente ale punţii sînt două rezistenţe calibrate, o combinaţie $R - C$ în paralel şi celula polarografică. Circuitul este alimentat cu o tensiune alternativă sinusoidală de joasă frecvenţă, iar celula este polarizată cu o tensiune continuă liniar variabilă, înregistrîndu-se impedanţa circuitului, proporţională cu $1/RC$, la creşterea tensiunii continue.

Dintre avantajele metodei amintim simplitatea montajului şi faptul că rezultatele măsurătorilor nu depind de amplitudinea curentului alternativ utilizat, dacă aceasta este destul de mică pentru a garanta un răspuns liniar al electrodului.

Metoda punţii de impedanţe a fost prima tehnică instrumentală folosită pentru studii cinetice de precizie şi rămîne în continuare cea mai precisă metodă, datorită corelării sale cu punctul de nul.

2.2.4. *Polarografia în curent alternativ cu detectarea selectivă a fazei*

Limitările impuse de curentul de încărcare a stratului dublu au dus la punerea la punct a unei metode bazate pe măsurarea componentei de curent în fază cu potenţialul alternativ aplicat [37]. Astfel, curentul capacitiv, care este defazat cu 90° faţă de potenţialul alternativ la interfaţă, poate fi discriminat de curentul faradaic, care este de obicei defazat cu 45° sau mai puţin. Metoda cu detecţia selectivă a fazei a devenit preferată faţă de metoda care măsoară defazajul între curentul capacitiv şi curentul faradaic.

Selectivitatea metodei este perfectă atunci cînd rezistenţa ohmică a celulei este minimă şi curentul capacitiv va fi defazat cu exact 90° faţă de potenţialul aplicat. Atîta timp cît rezistenţa ohmică a soluţiei nu este nulă, discriminarea curentului faradaic în prezenţa curentului capacitiv este imperfectă.

Polarografia cu detecţia selectivă a fazei a fost aplicată cu succes în analitică [38] şi, în combinaţie cu polarografia în curent alternativ sinusoidal, reprezintă un instrument valoros de obţinere a unor date pentru studii cinetice.

2.2.5. *Polarografia în curent alternativ cu intermodulare*

În polarografia cu intermodulare se suprapun două semnale sinusoidale de frecvenţe diferite peste un potenţial continuu şi se măsoară semnalul alternativ rezultat, corespunzător diferenţei de frecvenţă [37]. Componenta alternativă astfel rezultată reprezintă o reflectare a neliniarităţii proceselor faradaic şi de încărcare a stratului dublu.

Polarografia cu intermodulare se pretează la aplicaţii cinetice şi este potrivită studiilor la frecvenţe înalte, graţie contribuţiei relativ mici a curentului de încărcare a stratului dublu. Un dezavantaj al metodei constă în disiparea de energie prin rezistenţa ohmică a celulei care creşte cu frecvenţa. În ultima

vreme, progresele tehnicii au eliminat limitările constatate în mediu apos prin utilizarea unor circuite cu amplificatoare operaționale; ele au permis extinderea polarografiei în curent alternativ și la soluțiile realizate cu solvenți neapoși, avînd conductivitate relativ scăzută, cum sînt acetonitrilul și dimetilformamida.

2.2.6. *Polarografia în curent alternativ cu rectificarea curentului faradaic*

Impedanțele aferente procesului faradaic și procesului de încărcare a stratului dublu nu sînt perfect liniare și drept urmare, curentul rezultat în polarografia de curent alternativ conține armonice de ordin superior și un component „rectificat" de curent continuu. Deoarece neliniaritatea procesului faradaic este considerabil mai mare decît cea a procesului de încărcare a stratului dublu, metoda de măsurare a componentei faradaice rectificate a fost utilizată ca mijloc de eludare a contribuției curentului capacitiv [37].

Deoarece evaluarea componentei faradaice rectificate, relativ mică, este dificilă în prezența curentului polarografic normal continuu, sînt necesare condiții speciale experimentale care necesită utilizarea unor soluții conținînd atît forma redusă, cît și forma oxidată a cuplului redox electroactiv. În aceste condiții, măsurătorile curentului continuu rectificat pot fi făcute la potențialul de echilibru, unde curentul normal continuu este nul.

Metoda are aplicații analitice, dar mai ales aplicații cinetice, facilitate de prezența simultană în soluție a ambelor forme de oxidare ale speciei considerate. Prin această metodă au fost analizate amestecuri de depolarizanți ale căror potențiale de semiundă diferă cu numai 20 mV [39]. Măsurătorile polarografice de acest fel se fac la frecvențe mari, cînd impedanța celulei depinde numai de impedanța datorată capacității stratului dublu și rezistenței ohmice. În același timp, componentul faradaic rectificat este numai slab influențat de procesul de încărcare a dublului strat. Această situație ideală permite calculul precis al tensiunii efective aplicate la interfața electrod-soluție (tensiunea efectivă este egală cu produsul dintre curentul de încărcare și capacitatea stratului dublu).

O variantă a metodei prezentate mai sus este polarografia diferențială cu rectificarea curentului faradaic în care peste potențialul continuu aplicat electrodului se suprapune un curent sinusoidal de mică amplitudine. În modulul de prelucrare a semnalului se separă mai întîi, cu ajutorul unui filtru trece-jos, curentul alternativ rezultat, iar apoi se măsoară efectul de rectificare faradaică prin diferența dintre curentul continuu obținut înainte și după suprapunerea tensiunii alternative [40]. Metoda este aplicabilă atît în scopuri analitice, cît și cinetice.

2.2.7. *Polarografia în curent alternativ cu înregistrarea armonicilor superioare ale semnalului de curent*

Neliniaritatea proceselor faradaic și de încărcare a stratului dublu generează componente armonice superioare ale semnalului de curent în polarografia de curent alternativ. Și în acest tip de măsurători se minimizează contribuția curentului capacitiv deoarece, așa cum s-a mai menționat, neliniaritatea impedanței faradaice este mult mai mare decît cea a impedanței datorate încărcării stratului dublu. Ca și în cazul polarografiei care prelucrează armonicile fundamentale ale semnalului de curent, în tehnica de înregistrare a celei de-a doua armonici a curentului, forma și mărimea semnalului depind de cinetica transferului de sarcină și de reacțiile chimice de pe electrod. Înălțimea picului este proporțională cu concentrația de volum și cu mărimea semnalului alternativ aplicat [41]. Contribuția curentului de încărcare poate fi redusă prin detecția selectivă a fazei [38].

În unele cazuri particulare, rezultatele obținute prin metodele ce prelucrează armonicele de ordinul doi se deosebesc de rezultatele furnizate de alte metode. Situația poate fi explicată în felul următor:

— curenții de ordin superior sînt mult mai sensibili la efecte cinetice decît curenții armonicilor fundamentale;

— frecvențele mai mari utilizate de obicei în tehnicile de ordinul doi introduc controlul cinetic al proceselor rapide care nu sînt importante la frecvențe mai mici sau la timpi de observare prelungiți.

În concluzie, între metodele polarografice în curent continuu și cele în curent alternativ se pot sesiza cîteva deosebiri esențiale [1]:

— în polarografia de curent continuu, înălțimea treptei polarografice nu depinde de rezistența circuitului, de gradul de reversibilitate a reacțiilor de electrod și de viteza de baleiaj a tensiunii, iar substanțele tensioactive nu deranjează determinările, ci sînt, dimpotrivă, adăugate în cantități mici pentru reducerea sau eliminarea maximelor polarografice nedorite. Deoarece curentul faradaic nu depinde de capacitatea stratului dublu, iar curentul capacitiv nu depinde de mărimea rezistenței ohmice, curentul total poate fi exprimat ca suma scalară dintre curentul faradaic și curentul capacitiv;

În polarografia de curent alternativ nu se obțin polarograme în trepte ci „picuri", a căror înălțime depinde de gradul de reversibilitate a procesului de electrod, iar sustanțele tensioactive influențează aspectul polarogramelor prin adsorbție—desorbție; curentul total este suma vectorială a curentului faradaic și a celui capacitiv.

Trebuie să se menționeze însă că, din punct de vedere practic, rezultate complete se pot obține utilizînd atît metode de curent continuu, cît și metode de curent alternativ, cele din urmă fiind complementare celor dintîi.

Bibliografie

1. SCHMIDT, H, VON STACKELBERG, M. „Neuartige polarographische Methoden", Weinheim, Verlag Chemie 1962.
2. MIOȘCU, M. Analiza de urme, Universitatea „Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca 1975.
3. VAN BENNEKOM, W. P., Anal. Chim. Acta **101**, nr. 2, 1978, p. 283.
4. BOND, A. M; GRABARIC, B. S; RUMBLE, N. W., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **106**, 1980, p. 85—93.
5. SAUR, D, FRESENIUS, Z. Anal. Chem., **298**, nr. 1, 1979, p. 47.
6. HENRY, F. T., KIRCH, T. O., THORPE, T. M, Anal. Chem., **51**, nr. 2, 1979, p. 215.
7. BULDINI, P., FERRI, D, ZINI, Q, Mikrochim. Acta **1**, nr. 1—2, 1980, p. 71.

8. EDMONDS, T. E, Anal. Chim. Acta **116**, nr. 2, 1980, p. 323.
9. SAITO, A; HIMENO, S., Nippon Kagaku Kaishi **10**, 1975, p. 1751, cf. CA 84 (1976) 10447 z.
10. MAC CREHAN, W. A., Anal. Chem. **53**, nr. 1, 1981, p. 74.
11. CUMMINGS, T, FRASER, J, ELVING, P, Anal. Chem. **52**, Nr. 3, 1980, p. 558.
12. FOGG, A. G; YOO, K. S, Analyst **104**, nr. 1241, 1979, p. 723.
13. HOLAK, W, SHOSTAK, D, J. Pharm. Sci. **68**, nr. 3, 1979, p. 338.
14. ALEXANDER, P. W, SHAH, M. H, Talanta **26**, nr. 2, 1979, p. 97.
15. DE BOER, H. S, LANSAAT, P. H; KOOISTRA, K. R, Van Oort W. J., Anal. Chim. Acta **111**, nr. 1, 1979, p. 275.
16. BIRKE, R. L, MAZOVRA, M, Anal. Chim. Acta **118**, nr. 2, 1980, p. 257—69.
17. MATRKA, M, MEJSTRIK V, SAGNER Z, GRYGA P, Chem. Prum. **29**, nr. 9, 1979, p. 466.
18. VANDENBALCK, J. L, VIRE, J. C, MAIRESSE — DUCARMOIS, C. A; PATRIARCHE G. J, Analusis **7**, nr. 2, 1979, p. 88.
19. ANSON, F. C, FLANAGAN, J, B., Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, **67**, nr. 2, 1976, p. 253.
20. CAUTERFORD, D. R., TAYLOR, R. J, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **98**, nr. 1, 1979, p. 25.
21. DILLARD, J. W, O'DEA, J. J, OSTERYOUNG, R. A, Anal.Chem. **51**, nr. 1, 1979, p. 115.
22. CUMMINGS, T, BRESNAHAN, W, SUH, S. Y, ELVING, P, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem **106**, 1980, p. 1—83
23. KALVODA, R, HOLUB, I, Czech 176, 732 (cl G 01N 27/48) 15 ian 1979
24. BOND, A. M, GRABARIC, B. S, Anal. Chem. **51**, nr. 3, 1979, p. 337—41
25. BARETT, P., DAVIDOWSKI, L, COPELAND, T. R, Anal. Chim. Acta **122**, nr. 1, 1980, p. 69.
26. BOND, A. M., GRABARIC, B. S, Anal. Chim. Acta **101**, nr. 2, 1978, p. 309.
27. BOND, A. M., GRABARIC, B. S., Anal. Chem. **48**, nr. 11, 1976, p. 1624.
28. JEE, R. D, Proc. Anal. Div. Chem. Soc. **12**, nr. 6, 1975, p. 184.
29. BREYER, B., BAUER, H. H., Alternating Current Polarography and Tensammetry, 1963.
30. VOROB'EVA, L. A, DAVLETCHINA, R. F, Biol. Nauki **8**, 1978, p. 136.
31. SCHAAR, J, SMITH, D. E, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, **100**, 1979, p. 145.
32. HARRY JEHRING, Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie, Akademie Verlag Berlin, 1974.
33. HONG, JONG GUK; KIM, HYON MUK, Punsok Hwahak **13**, Nr. 2, 1975, p. 59—63, cf. CA **84**, (1976), 1894 r.
34. CERNAK, J., BLAZEJ, A., SUTY L., GIGAC F, Cellul, Chem. Technol. **13**, Nr. 5, 1979, p. 621.
35. WANG, J, OUZIEL E, YARNITZKY CH, ARIEL M; Anal. Chim. Acta **102**, 1978, p. 99.
36. * * * Anon (USA), Anal. Chem. **52**, nr. 2, 1980, p. 229A—230A.
37. SMITH D. E., ,,Electroanalytical Chemistry'', ed. Allen Bard 1966, Alternating Current Polarography and related Techniques: Theory and Practice.
38. FAGIOLI, F, DONDI, F, BIGHI, C, Ann. Chim. (Rome) **68**, nr. 1—2, 1978, p. 111.
39. AGARWAL, H. P., SAXENA, M, Indian J. Chem. Sect. A **16**, A. nr. 9, 1978, p. 754.
40. SAUR DIETRICH. Fresenius Anal. Chem. **298**, nr. 2—3, 1979, p. 128.
41. SAWAMOTO H, Kochi Daigaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku, Shizen Kagaku, **27**, 1978, p. 181—5, cf. C.A. **92**, 1980, 223288a.

Intrat în redacție: 21. X. 1981

recenzii

*** Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sb Organoantimony Compounds. Part 1: Compounds of Trivalent Antimony with Three Sb-C Bonds. Part 2: Compounds of Trivalent Antimony with Two and One Sb-C Bonds. Sn Organotin Compounds. Part 8: Organotin Iodides. Organotin Pseudohalides. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sb. Compuși organoantimonici.** Partea 1: **Compuși ai antimoniului trivalent cu trei legături Sb-C.** Partea 2: **Compuși ai antimoniului trivalent cu două și o legătură Sb—C. Sn Compuși organostanici.** Partea 8: **Ioduri organostanice. Pseudohalogenuri organostanice.** Springer, Verlag, Berlin 1981.

Deși tratatul Gmelin se intitulează „tratat de chimie anorganică", ponderea compușilor organometalici devine din ce în ce mai însemnată în cuprinsul acestuia, iar cele trei volume recenzate extind sfera de preocupări a tratatului cu cîteva noi clase de combinații organometalice. Se remarcă la aceste volume și modificarea titlului tratatului prin trecerea totală de la limba germană la limba engleză, cu toate că autorii celor trei volume recenzate aici sînt specialiști din R.F.G. (prof. Herbert și Ingeborg Schumann pentru compușii organostanici și prof. M. Wieber pentru compușii organoantimonici).

Chimia compușilor organici ai antimoniului își are începutul în lucrările lui Löwig, publicate în 1850; astăzi există peste 1200 publicații și 400 patente referitoare la compuși organoantimonici, plus încă vreo 500 lucrări descriind folosirea unor stibine organice ca liganzi în combinații coordinative. Prin urmare un volum considerabil de literatură aștepta să fie prelucrat și sistematizat în cadrul tratatului Gmelin, fiind vorba de vreo 3000 compuși organoantimonici, dintre care mai mult de jumătate au fost preparați în ultimii zece ani. Rezultă clar utilitatea noii serii, dedicate compușilor organici ai antimoniului. Primul volum tratează combinațiile care conțin trei legături Sb—C în compuși ai antimoniului trivalent. Asemenea compuși se disting prin bune proprietăți de ligand în combinații coordinative ale metalelor tranziționale, care prezintă interes pentru domeniul catalizei omogene. În volum sînt descrise triorganostibine simetric și asimetric substituite, precum și compuși bi- și polinucleari înrudiți. Volumul începe cu o listă foarte cuprinzătoare de monografii și lucrări de sinteză referitoare la compușii organometalici în general, și ai elementelor din grupa a V-a în special, extrem de utilă cititorului care caută un punct de pătrundere în chimia organometalică. Reține în special atenția lista lucrărilor legate de activitatea biologică, în particular aplicațiile medicale și farmaceutice ale acestor compuși. Pentru toate combinațiile descrise în volum (organostibine) se citează metodele de preparare, constantele fizice, date structurale și proprietăți fizice, precum și toți compușii coordinativi în care stibinele au fost folosite ca liganzi, cu liste complete de referiri bibliografice pentru fiecare compus.

Volumul al doilea tratează compușii antimoniului trivalent cu una sau două legături Sb—C, cuprinzînd deci hidrurile, halogenurile, alcoolații, carboxilații, amidele, tiolații, ditiocarbamații și alți derivați organoantimonici, precum și compușii cu metale tranziționale. Deosebit de interesanți sînt stibabenzenul (un analog cu antimoniu al piridinei) și stibacarboranii. Cele două volume redau fidel cunoștințele actuale despre compușii organici ai antimoniului și demonstrează că mai există încă multe posibilități de sinteză neexplorate în chimia acestor compuși. Deși pînă în prezent compușii organoantimonici nu și-au găsit încă aplicații spectaculoase, domeniul prezintă interes pentru cercetarea fundamentală și merită să fie studiat cu atenție.

Volumul 8 din seria dedicată compușilor organostanci tratează iodurile și pseudohalogenurile. Iodurile organostanice sînt deocamdată curiozități de laborator, dar descoperirea recentă a acțiunii citostatice puternice a unor halogenuri și pseudohalogenuri complexe organostanice a mărit mult interesul pentru asemenea compuși și promite o extindere considerabilă a preocupărilor în acest domeniu în anii ce urmează. Volumul începe cu o listă bogată de lucrări monografice și de sinteză recente, referitoare la compușii organometalici ai elementelor din grupa a IV-a, reflectînd preocupări foarte intense față de chimia acestor combinații, evident legate și de aplicații practice însemnate. Sînt tratate apoi individual toate combinațiile cunoscute care conțin grupări organice și halogeni sau pseudohalogeni legați de staniu. Volumul este o completare utilă a seriei începute în 1975.

Toate cele trei volume recenzate aici vor fi bine primite de cercetătorii din domeniul chimiei organometalice, care vor găsi aici nu numai informații prețioase ci și idei pentru noi cercetări.

I. HAIDUC

noutăți pe meridiane

• cooperare - dezvoltare

Aspecte privind piața îngrășămintelor chimice

Cea de-a șaptea Conferință mondială a îngrășămintelor ce a avut loc în S.U.A. în trimestrul al patrulea al anului 1982 a prilejuit o trecere în revistă a dificultăților de ordin economic prin care trece, în momentul actual, industria îngrășămintelor chimice, pe plan mondial. Dintre multiplele aspecte discutate cu acest prilej, se desprind următoarele: Prețurile îngrășămintelor chimice, relativ foarte coborîte în raport cu cele ale materiilor prime necesare fabricării lor, sînt totuși prea ridicate pentru majoritatea fermierilor, aceștia nepermițîndu-și să folosească îngrășămintele pentru a obține recolte optime. Ca urmare a acestei conjuncturi, în majoritatea țărilor capitaliste, atît consumul, cît și producția acestora nu au marcat în ultimul an creșteri.

În ultimii ani, majoritatea instalațiilor de amoniac, care au folosit ca materie primă fracțiunile petroliere, au fost fie închise, fie, acolo unde acest lucru a fost posibil, trecute pe gaze naturale, prețul țițeiului și al derivaților acestuia nepermițînd fabricația de îngrășăminte cu azot competitive. Nici amoniacul produs din gaze naturale nu a fost scutit de influența creșterii prețului acestora. Dintr-un studiu efectuat recent în S.U.A., rezultă că, în timp ce, în anul 1970, costul tonei de amoniac era de 21 $, din care costul gazelor naturale reprezenta 43,6%, în anul 1980, costul tonei de amoniac a crescut la 95 $, din care costul gazelor naturale reprezintă 86,37%. În această situație, S.U.A., din principalul exportator de amoniac și îngrășăminte cu azot al lumii, a devenit, în mai puțin de un deceniu, cel mai mare importator al acestor produse, cedînd primul loc, în domeniul exportului, Uniunii Sovietice.

Situația producției și consumului de îngrășăminte chimice nu pare a fi mai bună nici în țările vest-europene, datorită procesului de continuă recesiune prin care trec acestea. Conform estimărilor efectuate de experții Pieții comune, consumul și producția de îngrășăminte chimice din anul 1982 nu le vor atinge pe cele realizate în anul 1981, creînd dificultăți și mai mari de ordin economic și social industriei de îngrășăminte a acestor țări. Pe aceste piețe, agricultorii sînt frînați, în consumul și, respectiv, achiziționarea de îngrășăminte chimice, de prețurile pe care le obțin în sporul de recoltă realizat prin folosirea îngrășămintelor. Această neconcordanță se datorește, în principal, faptului că, în timp ce agricultorii au solicitat o creștere medie a prețului produselor agricole cu 16%, în anul 1982, creșterea medie aprobată de către organele de resort nu a fost decît de 10,5%. Evoluția în ultimii trei ani a prețului îngrășămîntului complex 15—15—15 în principalele țări vest-europene, în dolari/t, este următoarea:

	iulie 1980	iulie 1981	iulie 1982
Franța	272	207	222
R. F. Germania	274	225	222
Belgia	245	210	203
Anglia	290	231	245

Rezultă că prețul îngrășămintelor chimice pe piețele vest-europene a scăzut în ultimii trei ani, deși costurile și în special costul materiilor prime necesare au crescut în aceeași perioadă, agravînd și mai mult dificultățile prin care trece industria de îngrășăminte a acestor țări.

Într-o situație cel puțin tot atît de grea se află și industria de îngrășăminte din Japonia. Astfel, exportul de uree al Japoniei a scăzut de la 843 000 t, în anul 1980, la 761 300 t în anul 1981, iar pentru anul 1982, după datele preliminare publicate, se apreciază că nu va atinge nici exportul realizat în anul 1981.

Ca urmare a acestei conjuncturi, prețurile de export ale îngrășămintelor chimice se mențin la un nivel foarte coborît. Astfel, la sfîrșitul trimestrului al treilea 1982, prețul îngrășămintelor complexe 15—15—15, în condiții f.o.b. țări vest-europene, nu a depășit 130 $ /t, iar cel al ureei, 145 $ /t.

În Spania, pentru menținerea în funcțiune a unor instalații de îngrășăminte cu azot, ce funcționează pe bază de fracțiuni petroliere, guvernul continuă să subvenționeze producția. În anul 1982, Ministerul Industriei din Spania a acordat subvenții pentru circa 60% din producția de amoniac a țării. Această subvenție a variat în funcție de tehnologia folosită. Astfel, subvenția acordată pe tona de amoniac rezultată din hidrocarburi a fost, în anul 1912, de 3 583 pesetas, în timp ce subvenția acordată pentru amoniacul obținut din cărbuni a fost de 5 000 pesetas/t. Pentru a face economie de hidrocarburi, guvernul a hotărît să acorde subvenții și mai mari producătorilor de îngrășăminte chimice care importă amoniacul, în loc să-l producă în instalațiile propri. Totalul subvențiilor acordate în anul 1982 producătorilor de îngrășăminte chimice a fost de 3,5 mrd. pesetas.

Țările socialiste din răsăritul Europei, precum și țările din zona Golfului Persic și din nordul Africii care dispun de zăcăminte importante de gaze naturale sau de sondă au devenit mari producătoare și exportatoare de îngrășăminte cu azot, iar în planurile de perspectivă se prevăd noi dezvoltări de capacități de producție.

Astfel, capacitatea de producție a amoniacului din țările socialiste est-europene va crește de la 31,8 mil. t N, în anul 1981, la 39,4 mil. t N, în 1984, și, respectiv, la 40 mil. t N, în anul 1990, principalul spor de capacitate urmînd a fi realizat de către Uniunea Sovietică.

Capacitatea totală de producție a ureei din țările socialiste est-europene va crește de la 8 mil. t, în anul 1981—1982, la 10,2 mil. t N, în anul 1987—1988.

În aceste condiții, țările socialiste est-europene vor ocupa primul loc în lume, atît în ceea ce privește producția de îngrășăminte cu azot, cît și exportul.

Pentru țările care nu dispun de zăcăminte mari de gaze naturale care să le permită obținerea amoniacului în condiții de eficiență satisfăcătoare, au fost inițiate cercetări dintre cele mai variate, în vederea înlocuirii fracțiunilor petroliere cu alte resurse de hidrogen.

Astfel, în Canada, care nu dispune de resurse propri suficiente de hidrocarburi și nici de cărbuni, au fost inițiate cercetări pentru obținerea hidrogenului prin electroliza apei, întrucît această țară dispune de importante resurse hidroenergetice. După ample cercetări de laborator, în luna iunie 1981, a fost pusă în funcțiune, la Quebec, o instalație-pilot pentru electroliza apei printr-un procedeu nou, folosind drept electrolit o soluție de hidroxid de potasiu de 25%. Pe baza rezultatelor obținute, se preconizează construirea unei instalații integrate de amoniac—hidrogen electrolitic. Puterea instalată a acestei instalații este de 100 MW, iar randamentul se apreciază că va atinge 85%. Conform estimărilor preliminare, în condițiile Canadei, o astfel de instalație, care va costa 3,96 mil. dolari, va produce 300 t/zi amoniac. Specialiștii apreciază că, în condițiile date, costul hidrogenului electrolitic este foarte competitiv în raport cu cel al hidrogenului obținut din hidrocarburi, pînă la capacitatea de producție de 300 t/zi, așa încît, dacă practica va confirma această ipoteză, se va manifesta din nou tendința de construire, cel puțin în această țară, de instalații de amoniac cu capacități mici.

De altfel, această tendinţă se manifestă şi în cazul unor noi instalaţii de amoniac, pe bază de cărbuni. Astfel, compania Sentrachem, care a contractat, la începutul anului 1982, construirea în Africa de Sud a unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 1500 t/zi, pe bază de cărbuni, a renunţat, pe parcursul definitivării proiectului, la această capacitate, analizele economice efectuate în această perioadă ducînd la concluzia că instalaţiile de amoniac de 750—800 t/zi sînt mai eficiente.

Tendinţa de a se realiza instalaţii de amoniac gigant începe să fie abandonată în mai multe ţări. De altfel, în Japonia, una dintre primele instalaţii de amoniac dezafectate ca urmare a creşterii preţului ţiţeiului a fost cea de 1700 t/zi, considerată ca fiind cea mai mare din lume.

Fert. Intern. sept. 1982.
Nitrogen nr. 139, 1982.

Unele tendinţe în industria petrochimică

În industria petrochimică vest-europeană, ca de altfel şi în alte ţări industrializate, s-a manifestat, în ultimii ani, tendinţa reducerii ponderii hidrocarburilor lichide în totalul resurselor energetice şi a înlocuirii acestora cu alte resurse energetice. Astfel, în ţările membre ale Pieţii comune, ponderea ţiţeiului şi a derivaţilor săi în totalul resurselor energetice a scăzut de la 61%, în anul 1973, la 52,5%, în anul 1980, şi, respectiv, la 49,5%, în anul 1981. Această tendinţă se va menţine pînă la sfîrşitul acestui deceniu, aşa cum rezultă şi din tabelul 1, în care se indică în procente structura consumului de energie pe perioada 1973—1990.

Tabelul 1

	1973	1980	1990
Total consum de energie	100	100	100
din care:			
— combustibili solizi	22,5	23,5	24—27
— ţiţei	61	52,5	40—43
— gaze naturale	12	18	19—21
— energie nucleară	1,5	4,5	10—12
— energie hidroelectrică şi alte resurse	3	1,5	2
Total consum de energie în mil. t ţiţei echivalent	930	945	1 050—1 100

Paralel cu această tendinţă de înlocuire a ţiţeiului cu alte resurse energetice, în industria petrochimică vest-europeană se manifestă şi tendinţa extinderii utilizării gazelor de sondă lichefiate în industria petrochimică. Conform unor estimări recente, producţia acestora în principalele ţări exportatoare va cunoaşte următoarea dinamică, exprimată în mii tone:

	1980	1985	1990
Arabia Saudită	6 940	13 200	13 460
Kuweit	2 940	3 500	3 800
Abu Dhabi	1 970	2 500	3 000
Algeria	1 200	4 425	5 425
Mexic	4 000	5 850	7 000
Total	17 050	29 475	32 685

Experţii apreciază că, în viitorul apropiat, consumul de gaze de sondă lichefiate, pentru obţinerea etilenei, se va extinde în ţările vest-europene de la 700 000 t etilenă, în 1980 (6,3% din producţia totală de etilenă), la 1 700 000 t etilenă, în 1985 (13% din producţia de etilenă a anului 1985), şi, respectiv, la 2 200 000 t, în 1990 (15,3% din producţia de etilenă a acestui an).

O altă tendinţă, ce prezintă mult interes în cercurile de specialitate din străinătate, constă în înlocuirea etilenei, ca sursă de materii prime, cu oxidul de carbon obţinut din combustibili inferiori, mai puţin deficitari. Pe această linie, în deceniul trecut, s-au pus la punct două importante procedee, şi anume: procedeul ICI de sinteză a metanolului, la presiuni coborîte, precum şi procedeul Monsanto de carbonilare a metanolului la acid acetic, creîndu-se condiţiile pentru trecerea fabricaţiei acidului acetic de la etilenă la oxid de carbon şi hidrogen. În continuare, trebuie menţionat procedeul Halcon de obţinere a anhidridei acetice din metanol şi oxid de carbon, pentru care se pune în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de producţie de 220 000 t/an. Mergînd mai departe, pe linia carbonilării, acetatul de metil (obţinut prin esterificarea metanolului cu acid acetic) este tratat cu oxid de carbon şi hidrogen, cu formare de etilidendiacetat şi acid acetic. Prin cracarea etilidendiacetatului se obţin acetatul de vinil monomer şi acidul acetic, care se reintroduce în circuit.

Pentru realizarea unei producţii de 250 000 t/an acetat de vinil monomer, sînt necesare 220 000 t/an metanol, 535 000 Nm^3/zi oxid de carbon şi 27 000 Nm^3/zi hidrogen.

ECN 1036—38/1982. M.L.

tehnico-ştiinţifice

Îmbunătăţirea stripării cu abur a leşiilor de la cuptoarele de cocsificare

În ultimii ani, a fost limitată strict cantitatea de amoniac permisă în lichidul efluent evacuat din instalaţiile de cocsificare. În prezent, metoda cea mai utilizată este cea de stripare cu abur, într-un mediu bazic, obţinut prin adăugarea sodei sau a oxidului de calciu. Totuşi, tratarea cu sodă este costisitoare, iar tratarea cu oxid de calciu implică o serie de probleme tehnice, ambele sisteme fiind mari consumatoare de abur.

ECSC-CERCHAR din Franţa a studiat îmbunătăţirea procesului de stripare, prin punerea la punct a metodelor de pretratare a leşiilor amoniacale, şi reducerea cheltuielilor de îndepărtare a amoniacului, prin simplificarea echipamentului utilizat. Cercetările iniţiale s-au ocupat de găsirea metodelor de îndepărtare a materialelor din fluxul ascendent al coloanei de stripare a amoniacului, deoarece aceste particule pot înfunda coloanele de distilare. Pentru a rezolva aceste probleme s-a propus să se încerce pretratarea apei netratate, utilizînd o metodă de flotare cu aer indus (sau gaz), cu adăugarea unui agent de dezemulsionare. Se presupune că astfel vor fi îndepărtate grăsimile emulsionate ceea ce nu se întîmpla prin metodele convenţionale. S-au studiat avantajele eliberării amoniacului în timpul pretratării, precum şi metode de evitare a înfundării coloanei şi formării depozitului. De asemenea, se vor pune la punct aparatura de pretratare şi coloana de stripare, care conţine plăci perforate.

Nitrogen, nr. 139, sep.-oct., 1982, p. 41.

L.B.

Agent de spumare pentru materiale plastice armate cu fibre de sticlă

În Japonia, societatea Eiwa Chemical Ind. Co. a pus la punct o tehnologie de formare a materialelor plastice armate

cu fibre de sticlă, utilizînd un agent de spumare denumit CELLBORN-401 JPD. Prin adăugarea acestui agent, materialele plastice respective spumează la temperatură ambiantă, prin pulverizare. Pînă în prezent materialele plastice armate cu fibre de sticlă nu au putut fi spumate în mod satisfăcător, deşi a existat o cerere importantă de material.

Jap. Chem. Week, nr. 1155, iun. 1982, p. 11.

L.B.

Procedeu pentru obţinerea produselor clorosodice cu un consum de energie scăzut

Un procedeu nou pentru producerea de produse clorosodice o fost pus la punct de societăţile PPG Industries şi Asahi Glass. Acesta se utilizează în prezent la o instalaţie din Lake Charles-Luisiana. Instalaţia, cunoscută sub denumirea de electrolizorul Bizec, utilizează membrane permionice şi are o capacitate de 25 t/zi clor şi 27 t/zi sodă caustică. Prin utilizarea acestui procedeu se obţine un consum de energie mai mic cu 25% în comparaţie cu procedeele convenţionale. De asemenea, soda caustică obţinută este mult mai pură, iar la ieşirea din celule are o concentraţie de 35—40%, necesitînd o prelucrare mai redusă, pentru a ajunge la concentraţia de 50%, necesară.

Electrolizorul Bizec constă din 50 de celule mari, bazate pe membrane permionice mari. Celulele sînt legate în serie, într-un aranjament bipolar de filtre-prese. Procedeul cu membrane permionice utilizează schimbul de ioni la electroliza saramurii, eliminînd problemele de poluare, care se pun în cazul celulelor cu mercur.

ECN nr. 1043, aug. 1982, p. 12.

L.B.

Utilizarea sulfului la betoane

Întrucît în ultimul timp, cantităţi mari de sulf au devenit disponibile pe piaţă, s-au făcut cercetări intense pentru găsirea unor noi utilizări. Rezultate bune au dat utilizările la asfalt şi la betoane, deoarece în aceste cazuri sulful prezintă proprietăţi bune de legare şi de adeziune şi, în plus, este compatibil cu multe materiale anorganice. Betoanele care conţin sulf au o rezistenţă mai mare în fazele iniţiale de întărire, decît betoanele care conţin ciment Portland.

Există două tipuri distincte de betoane cu sulf: betoane amestecate la cald/turnate la cald, în care sulful lichid înlocuieşte cimentul Portland şi este amestecat cu materiale convenţionale şi betoanele aşa-zise infiltrate cu sulf sau impregnate cu sulf, în care amestecurile convenţionale ciment/apă/pietriş sînt impregnate cu sulf lichid, pentru a umple golurile din compoziţie şi a mări, în general, rezistenţa produsului şi rezistenţa la coroziune.

Avantajele acestor betoane constau, în primul rînd, în rezistenţa lor mai mare comparativ cu betoanele cu ciment Portland; de asemenea, ele au o rezistenţă mai mare la oboseală. Betoanele cu sulf rezistente la umiditate prezintă o durabilitate bună în prezenta diferitelor soluţii de acizi şi săruri, care normal atacă betoanele cu ciment Portland. De asemenea, temperatura de congelare nu influenţează betoanele cu sulf în timpul prizei, spre deosebire de betoanele cu ciment Portland. Ele pot fi retopite şi reutilizate, fără să se degradeze sau să-şi schimbe proprietăţile. Totuşi, aceste betoane au şi unele dezavantaje. Necesită energie, sub formă de căldură, pentru topirea sulfului, iar unele substanţe chimice, cum sînt unii agenţi de oxidare, alcaliile tari, unele hidrocarburi, în special aromaticele, şi unii solvenţi organici produc deteriorări serioase. Un alt dezavantaj îl constituie inflamabilitatea şi susceptibilitatea la căldură, datorită sulfului. O soluţie la această problemă este utilizarea aditivilor, pentru a face produsul neinflamabil.

Sulphur nr. 161, iul.-aug., 1982, p. 32.

L.B.

Utilizarea hexafluorurii de sulf ca izolator

Cea mai importantă utilizare a hexafluorurii de sulf este ca gaz dielectric. Sistemul constă dintr-un conductor de aluminiu cu diametrul de 27,9 cm, înconjurat de o conductă de aluminiu cu diametrul de 76,2 cm. Hexafluorura de sulf trece prin conductă şi, datorită constantei sale dielectrice mari şi stabilităţii termice, previne descărcarea electrică dintre conductor şi conductă. Dacă descărcarea electrică are loc, totuşi, energia produsă este disipată de gaz, care se disociază pentru a da radicali liberi, care se pot recombina în hexafluorură de sulf. Acest gaz este, însă o substanţă chimică costisitoare, şi de aceea se fac încercări pentru amestecarea lui cu alte gaze, cum este, de exemplu, azotul.

Sulphur nr. 161, iul.-aug., 1982, p. 38.

L.B.

Bioxidul de sulf din atmosferă

În ultimii ani s-a pus la punct o serie de procedee pentru îndepărtarea din atmosferă a bioxidului de sulf provenit din instalaţiile chimice şi centralele energetice. Un procedeu mult utilizat, în prezent, este cel cu contact dublu, pentru fabricarea acidului sulfuric, care reuşeşte să reducă substanţial cantitatea de bioxid de sulf şi, respectiv, de sulf evacuată în atmosferă. Totuşi, sulful este un element nutritiv atît pentru plante, cît şi pentru animale; în unele regiuni există o deficienţă a sulfului în sol, care trebuie înlocuit prin îngrăşăminte cu sulf. Sulful este, de asemenea, un constituent al metioninei — un aminoacid esenţial necesar creşterii organismului uman. Metionina nu poate fi sintetizată de organismul uman şi, de aceea, ea trebuie să fie obţinută din alimentele care o conţin în proteine. Deci, o lipsă a sulfului în sol poate duce la o reducere a cantităţii de metionină şi a altor aminoacizi care conţin sulf, consumate prin alimente. Deficienţa sulfului în sol se datoreşte, în parte, şi faptului că, în ultimul timp, se utilizează mai puţin sulfatul de amoniu ca îngrăşămînt şi mai mult îngrăşăminte cu un conţinut mai mare de substanţe active. S-a observat că 40% din sulful necesar plantelor pot fi absorbite din atmosferă, fie prin frunze, fie din sol, cu ajutorul rădăcinilor. Societatea T.V.A., de exemplu, a arătat că culturile din apropierea centralelor energetice conţin mai mult sulf decît cele situate la distanţe mai mari. Deci, bioxidul de sulf care era privit mai mult ca o substanţă poluantă poate fi considerat ca o sursă de sulf pentru agricultură. S-a constatat că bioxidul de sulf dispersat din coşurile înalte este suficient de diluat pentru a nu avea un efect dăunător dar în schimb poate fi un îngrăşămînt valoros.

Sulphur, nr. 161, iul.-aug., 1982, p. 31.

L.B.

Stadiul actual şi tendinţele de perspectivă în fabricaţia melaminei

Deşi anul viitor se împlinesc 150 de ani de la descoperirea melaminei de către Liebig, producţia industrială a acesteia a început abia la sfîrşitul anilor '30, pornind de la diciandiamidă. Utilizarea ei în fabricarea de laminate, adezivi, pelicule, acceleratori de vulcanizare şi răşini schimbătoare de ioni a determinat o foarte rapidă creştere a producţiei de melamină în ultimele 3 decenii, în prezent extinzînd nu mai puţin de 6 procedee pentru obţinerea acesteia. Pînă la începutul anilor '60, melamina se producea pe scară industrială exclusiv din diciandiamidă, prin încălzirea acesteia sub presiune în autoclave, în prezenţa amoniacului. Pentru obţinerea diciandiamidei, carbidul se trata cu azot, la temperaturi ridicate, cu formarea cianamidei de calciu. Neutralizată cu un acid mineral, aceasta elibera cianamida, care, în anumite condiţii, dimeriza instantaneu la diciandiamida.

Dezvoltarea rapidă a producţiei de uree în anii '50—60, ca urmare a îmbunătăţirilor tehnologice ce au permis utilizarea acesteia pe scară largă ca îngrăşămînt, au făcut din acest produs o materie primă convenabilă şi pentru obţinerea melaminei. Procedeele de producere a melaminei din uree implică un număr mai mic de faze decît cele pornind de la diciandiamidă, dacă se ţine seamă şi de obţinerea acesteia din carbid, şi constă din descompunerea ei în acid izocianic şi amoniac, urmată de conversia acidului izocianic în melamină şi bioxid de carbon. Industrial, aceste reacţii au loc într-o singură sau în două faze.

În prezent, aproape întreaga producţie mondială de melamină se realizează pornind de la uree, numai cîteva instalaţii vechi continuînd să funcţioneze prin procedeul ce foloseşte ca materie primă deciandiamida.

Procedeele de obţinere a melaminei din uree se deosebesc între ele atît după

numărul de faze în care au loc (una sau două), cît și după presiunea folosită. Astfel, în timp ce procedeele ce folosesc presiuni de lucru ridicate nu necesită catalizatori, cele ce folosesc catalizatori pot coborî presiunea de lucru pînă la presiunea atmosferică. Prima instalație industrială pentru obținerea melaminei din uree a fost pusă în funcțiune în anul 1982, folosind presiuni ridicate (140,6 at). Costul ridicat al utilajelor de înaltă presiune și procesele de coroziune severă ce au loc sub acțiunea presiunii ridicate au generat noi cercetări ce au permis industrializarea unor procedee de joasă presiune în anul 1967. O altă problemă ce trebuia rezolvată odată cu extinderea capacităților de producție ce a apărut în toate procedeele ce folosesc ureea ca materie primă a fost cea a valorificării subproduselor. La fiecare mol de melamină rezultat, se obțin trei moli de bioxid de carbon și șase moli de amoniac, care, dacă nu sînt valorificate, fac ca toate procedeele ce pornesc de la uree să devină neeconomice, așa încît amplasarea instalațiilor de melamină este strîns legată de cea a instalațiilor de uree, unde cele două subproduse rezultate pot fi valorificate.

În continuare se descriu succint principalele procedee de obținere a melaminei din uree, indicîndu-se totodată calitatea melaminei obținute și consumurile specifice de materii prime și utilități.

Procedeul Montedison, industrializat pentru prima dată în Italia, în anul 1962, este un procedeu de înaltă presiune, în care melamina este obținută într-o singură fază. Procesul decurge în fază lichidă, fără a se utiliza catalizatori.

Reactorul de formă cilindrică, vertical, este echipat cu un schimbător de căldură în formă de U, care asigură circulația de săruri topite și funcționează la o temperatură de 380°C și la o presiune de 80 at. În reactor se introduc ureea în stare topită (135°C) și o mică cantitate de amoniac, preîncălzit la temperatura de 420°C. Prezența amoniacului în reactor împiedică formarea de produse secundare, rezultate prin policondensarea melaminei.

După ce reacția de formare a melaminei a avut loc, produsele rezultate din reacție sînt evacuate din reactor și expandate la o presiune medie și apoi răcite brusc prin spălare cu o soluție apoasă de amoniac și bioxid de carbon. Din răcitor, pe la partea superioară, se evacuează o fază gazoasă, care constă dintr-un amestec de amoniac, bioxid de carbon și vapori de apă. Întrucît acest amestec rezultă la presiunea de 25 at, este potrivit să fie trimis la instalația de uree.

Soluția apoasă de melamină care se evacuează pe la baza răcitorului, la o temperatură de 160°C, este trimisă la o coloană de stripare, în care, din soluția apoasă de melamină, se separă amoniacul și bioxidul de carbon dizolvat. Aceste gaze sînt redizolvate în apă într-un condensator, soluția rezultată fiind recirculată la răcitor.

Soluția apoasă de melamină evacuată pe la baza coloanei de stripare este diluată cu un filtrat recirculat și purificată cu ajutorul cărbunelui activ. Pentru a evita precipitarea de subproduse în fazele următoare de prelucrare (oxiaminotriazine), soluția de melamină este tratată cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu, înainte de a fi introdusă într-un cristalizator, în care operația de cristalizare decurge sub vid în condiții adiabatice. Din cristalizator, suspensia de melamină este trimisă la filtrare, iar cristalele obținute sînt uscate la sub 0,1% umiditate și apoi sînt ambalate. Întrucît melamina este iritantă, la manipularea ei trebuie purtate mănuși și ochelari de protecție. Filtratul rezultat este parțial reciclat, pentru diluarea soluției de melamină ce părăsește reactorul, restul fiind purificat la temperatura de 180°C și presiunea de 15 at. Consumul specific de materii prime și utilități pe tona de melamină obținută prin acest procedeu este următorul:

— uree (100%), kg	3100
— amoniac anhidru, kg	315
— cărbune activ, kg	0,3
— sodă caustică (100%) kg	45
— energie electrică, kWt	210
— abur, t	6,6
— apă de răcire ($\Delta t = 5°C$), m³	660
— apă deionizată, m³	1,3
— gaze combustibile (8100 kcal/Nm³), kcal.10⁶	1,7
— subproduse rezultate	
— amoniac, kg	1239
— bioxid de carbon, kg	1190

Melamina obținută prin acest procedeu are o puritate de minimum 99,7%, o umiditate de maximum 0,1%, un conținut în cenușă de maximum 0,01%, un conținut în fier de maximum 5 p.p.m., o densitate în vrac de 700—750 g/l, un indice de culoare a soluției de formaldehidă de maximum 20° APHA și un *p*H în soluție apoasă de 7,5—8,5. Gazele reziduale rezultate din proces, conținînd circa 41% amoniac și 39% bioxid de carbon, pot fi recuperate integral sub formă de uree. În cazul în care instalația de melamină nu este amplasată în apropierea unei instalații de uree, compania Montedison a proiectat și a pus în funcțiune, încă din anul 1973, o instalație de uree de mică capacitate, integrată în instalația de melamină, care valorifică integral aceste subproduse.

Procedeul japonez NISSAN, ca și procedeul descris anterior, este un proces continuu de înaltă presiune, fără catalizator și decurge într-o singură fază. Prima instalație industrială pe baza acestui procedeu a fost pusă în funcțiune în anul 1964 și de atunci i s-au adus în mod continuu îmbunătățiri, ultimele datînd din primul semestru al anului 1982.

În acest procedeu ureea topită este introdusă în reactor la presiunea de 100 at, după ce a fost în prealabil trecută printr-un turn de spălare de înaltă presiune, în care ea absoarbe orice urmă de melamină din gazele reziduale ce părăsesc reactorul. Amoniacul este introdus în reactor la presiunea de lucru și la temperatura de 400°C, care se menține în reactor cu ajutorul unui circuit de săruri topite. În aceste condiții de lucru, conversia ureei în melamină este practic instantanee.

Produsele de reacție evacuate din reactor sînt trecute printr-un separator de înaltă presiune, din care fracțiunea lichidă, conținînd în principal melamină, este trimisă sub o pernă de amoniac într-un vas de maturare. De aici, melamina topită este trimisă la un răcitor, în care răcirea ei are loc prin amestecare directă cu o soluție apoasă de amoniac, în care melamina se dizolvă formînd o soluție de 20—30%. Aceasta este menținută sub presiune, într-un răcitor, la temperatura de 180°C, pînă cînd toate impuritățile rămase se descompun.

Fracțiunea gazoasă ce rezultă din separator este trecută printr-un turn de spălare de înaltă presiune într-un absorber, în care are loc condensarea amoniacului (52%) și a bioxidului de carbon (48%), care în condițiile de lucru stabilite (190°C și 80 at) duce la formarea unei soluții concentrate de carbamat, care este reciclată la instalația de uree. După evacuarea din răcitor, fracțiunea lichidă este trimisă într-un striper, la presiunea de 15 at, pentru evacuarea unei părți a amoniacului dizolvat, care este condensat și trimis la instalația de uree. Soluția rămasă este filtrată și apoi trimisă la un vas de cristalizare, unde melamina cristalizează ca urmare a reducerii presiunii și temperaturii. Cristalele de melamină sînt separate prin centrifugare și apoi uscate. Din filtrat se recuperează amoniacul cu ajutorul unei coloane de absorbție. Datorită scăderii temperaturii și presiunii, din filtrat cristalizează hidroxitriazinele, care sînt separate printr-o nouă filtrare. Filtratul rămas, conținînd urme de melamină, este supus unei noi cristalizări. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de melamină realizată prin acest procedeu, într-o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, sînt următoarele:

— uree, kg	3040
— amoniac debitat, kg	880
— bioxid de carbon debitat kg	1140
— energie electrică, kWh	530
— abur, t	1
— apă de răcire, m³	270
— apă deionizată, m³	4
— combustibil, kcal	2,6.10⁶

Melamina obținută are o concentrație de minimum 99,9%, o umiditate de maximum 0,05% și un conținut în cenușă de maximum 0,01%. Indicele de culoare APHA în formol este 10, iar *p*H-ul soluției este 8,5—9.

Procedeul Chemie Linz este unul dintre cele mai vechi procedee de obținere a melaminei la presiuni joase, prima instalație fiind pusă în funcțiune în Austria, în anul 1967, de către compania OSW.

De atunci, s-au pus în funcţiune sau sînt în curs de construcţie alte patru instalaţii.

Procedeul Chemie-Linz se caracterizează, în special, prin faptul că foloseşte pentru conversia ureei în melamină presiunea atmosferică şi se realizează în două faze, folosind în cea de-a doua un catalizator. În prima fază, ureea topită este introdusă într-un reactor cu pat fluidizat, care funcţionează ca vas de descompunere. Amoniacul gaz este folosit în acest reactor ca agent de fluidizare şi ca mediu de transfer al căldurii, de la circuitul de săruri topite la masa de reacţie. În aceste condiţii, în prima fază are loc descompunerea ureei la acid izoianic şi amoniac. Amestecul de gaze rezultat din această primă fază este introdus într-un al doilea reactor, echipat cu catalizator în pat fix, în care acidul izocianic este transformat în melamină, cu degajare de bioxid de carbon. După ieşirea din reactor, gazele de reacţie sînt trecute printr-un scruber, în care melamina cristalizează şi este separată prin centrifugare. Cristalele de melamină sînt supuse uscării şi apoi măcinării, pentru obţinerea unei pulberi omogene.

Gazele separate din scruber, conţinînd în principal amoniac şi bioxid de carbon, sînt trecute printr-o coloană de absorbţie, unde bioxidul de carbon este separat sub formă de soluţie de carbonat de amoniu, în timp ce amoniacul evacuat pe la partea superioară a coloanei este recuperat. O parte din amoniacul recuperat este reciclat în reactorul cu pat fluidizat, iar restul este valorificat într-o instalaţie de uree.

Soluţia de carbonat de amoniu este trecută prin trei stripere, pentru separarea bioxidului de carbon de amoniac şi apă. Atît bioxidul de carbon, cît şi amoniacul sînt trimise la instalaţia de uree. Melamina rezultată prin acest procedeu are o concentraţie de minimum 99,8%, o umiditate de maximum 0,1% şi un conţinut în cenuşă de maximum 0,01%. Culoarea APHA este de 20°. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de melamină rezultată prin acest procedeu sînt următoarele:

— uree (100%), kg	3100
— amoniac (fără recuperări), kg	530
— cărbune activ, kg	0,1—0,25
— energie electrică, kWh	850
— abur, t	8
— apă deionizată, m³	5
— apă de răcie, m³	1100
—combustibil, kWh	3200

Procedeul vest-german BASF este întrucîtva asemănător procedeului Chemie Linz, în sensul că permite obţinerea melaminei tot la presiunea atmosferică şi tot în prezenţă de catalizatori, dar se deosebeşte de acesta prin faptul că reacţia decurge într-o singură fază. O altă deosebire, nu mai puţin importantă, constă în faptul că în procedeul BASF nu rezultă ape reziduale, aşa încît problemele de coroziune sînt complet eliminate. În aceste condiţii, melamina cristalizează din faza gazoasă, procedeul fiind în întregime uscat. Prima instalaţie industrială construită pe baza acestui procedeu a fost pusă în funcţiune la Ludwigshafen, în anul 1968.

În acest procedeu, ureea topită este introdusă într-un reactor cu pat fluidizat, la temperatura de 390°C, peste un catalizator de alumină. Ca agent de fluidizare se utilizează amestecul de amoniac şi bioxid de carbon rezultat la formarea melaminei, care este preîncălzit la temperatura de 400°C, înainte de introducerea în reactor. Căldura necesară reacţiei este introdusă în reactor cu ajutorul unui circuit de săruri topite. Gazele rezultate din reactor sînt răcite, cu recuperarea căldurii sub formă de abur de 23,5 at, pentru condensarea subproduselor, care sînt apoi separate cu ajutorul unor filtre de gaze, împreună cu particulele de catalizator antrenat. După separarea acestora, gazele sînt răcite în continuare cu ajutorul unui circuit de gaze reciclate la temperatura de 140°C, astfel încît temperatura gazelor proaspete conţinînd melamina este redusă la 190—210°C. În aceste condiţii, melamina cristalizează sub forma unor cristale fine, care sînt separate, răcite şi apoi depozitate.

Gazele rezultate după separarea melaminei sînt trecute printr-un scruber, unde sînt spălate cu un circuit de uree topită, pentru reţinerea ultimelor urme de melamină. După aceea, aceste gaze, care conţin aproximativ 70% vol. amoniac şi 30% vol. bioxid de carbon, sînt trimise la o instalaţie de uree sau sînt valorificate pe loc, printr-un procedeu propriu, care a fost industrializat în luna mai 1979.

Acest procedeu constă din separarea amoniacului de bioxid de carbon cu ajutorul a două absorbere, în care fluidele folosite pentru absorbţie circulă în contracurent cu fluxul de gaze. În prima coloană are loc absorbţia majorităţii amoniacului existent. Soluţie rezultată, care conţine şi mici cantităţi de carbamat de amoniu, este preîncălzită cu ajutorul unui schimbător de căldură şi trimisă la o coloană de desorbţie, unde amoniacul se separă de soluţia prin fierbere.

Carbamatul de amoniu rezidual este eliminat din soluţie prin descompunere, într-o a doua coloană de desorbţie. Amoniacul recuperat astfel conţine sub 0,1% bioxid de carbon.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de melamină, rezultată prin acest procedeu la o puritate de minimum 99,9%, sînt următoarele:

— uree, kg	3000
— catalizator, kg	6
— energie electrică, kWh	1400
— energie termică, kcal	10^6·3540
— abur, t	1,5
— apă de răcire, m³	25

Randamentul în melamină faţă de uree este de 95%.

În sfîrşit, ultimul procedeu descris, dar nu şi cel din urmă, din punctul de vedere al eficienţei, este procedeul olandez Stamicarbon, în care melamina se obţine într-o singură fază, în prezenţă de catalizator, la temperatura de 390°C şi la presiunea de 7,12 at.

Prima instalaţie industrială care foloseşte procedeul Stamicarbon a fost pusă în funcţiune în anul 1967, iar de atunci utilizarea acestui procedeu s-a extins rapid, în prezent apreciindu-se că, din punctul de vedere al numărului instalaţiilor şi al capacităţilor de producţie, este cel mai răspîndit.

Ca şi în procedeul BASF, catalizatorul folosit în reactorul de melamină formează patul fluidizat, iar căldura necesară este introdusă în reactor cu ajutorul unui circuit de săruri topite. Amoniacul este folosit ca agent fluidizant şi ca fluid destinat atomizării ureei topite, introduse în reactor.

Fluxul de gaze care se evacuează din reactor conţine, în afară de melamină, bioxid de carbon şi amoniac, mici cantităţi de produse secundare, precum şi particule de catalizator antrenat.

Pentru separarea melaminei, fluxul de gaze este răcit direct cu ajutorul unei soluţii apoase de melamină. În aceste condiţii, majoritatea cantităţii de melamină cristalizează, recuperarea restului de melamină fiind realizată cu ajutorul unui scruber. Şlamul de melamină rezultat este concentrat cu ajutorul unui hidrociclon, înainte de a fi purificat. Gazele rezultate după separarea melaminei sînt trecute într-o instalaţie, pentru recuperarea amoniacului şi, respectiv, separarca lui de bioxid de carbon şi apă.

Şlamul de melamină este purificat în continuare la presiunea atmosferică. După amestecarea lui cu cărbune activ, este încălzit pentru dizolvarea cristalelor de melamină şi apoi filtrat. Filtratul este introdus într-un cristalizator sub vid, în care are loc recristalizarea melaminei purificate. Cristalele sînt separate cu ajutorul unei centrifuge şi apoi sînt uscate şi ambalate, rezultînd o melamină cu o concetraţie de minimum 99,8%, cu o umiditate de maximum 0,05% şi un conţinut în cenuşă de maximum 0,01%.

Conţinutul în fier al melaminei obţinute prin acest procedeu nu depăşeşte 1 p.p.m.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de melamină rezultată prin acest procedeu sînt următoarele:

— uree (100%), kg	3040
— amoniac (100%), kg	1250
— bioxid de carbon, kg	60
— catalizator, kg	3
— cărbune activ, kg	0,5
— antispumant, kg	0,03
— abur de 25 at, t	0,35
— abur de 13 at, t	1,20
— abur de 45 at, t	1,30
— apă de răcire ($\Delta t = 10°C$), m³	460
— energie electrică, kWh	460
— gaze naturale, kcal.10^6	3,160
Subproduse rezultate:	
— amoniac, kg	2100
— bioxid de carbon, kg	1160
— apă, kg	3140

Nitrogen nr. 139, 1982. M.L.

• cooperare - dezvoltare

La Nitro, în Virginia de vest, societatea Monsanto a prevăzut să producă doi noi acceleratori pentru cauciuc, respectiv *n*-oxidietilen-2-benzotiazolfenamida — nume comercial Santocure MOR — și *n,n*-diizopropil-2-benzotiazolsulfenamida, care se utilizează la vulcanizarea cauciucului. Ambele produse vor intra în producție completă în acest an.

ECN, nr. 1047, aug. 1982, p. 16.

L.B.

În U.R.S.S. a intrat în funcțiune instalația de azot de la Berezniki, cu o capacitate de producție de 228 000 t/an N. Instalația a fost furnizată de Montedison — Italia, și produsul obținut va fi în formă de perle. Amoniacul este furnizat de două instalații situate în aceeași regiune și care utilizează ca materie primă gazul natural al zăcămintelor din Siberia.

Nitrogen, nr. 139, sept.-oct., 1982, p. 11.

L.B.

Societatea Chevron Chemical Co, va construi o instalație de îngrășăminte la Rock Spring-Statul Wyoming. Producția va include MAP, DAP, îngrășăminte complexe 16-20-0 și acid superfosforic. Materia primă va fi furnizată, probabil, de zăcămîntul de fosfați de la Vernal. Societatea nu intenționează să producă amoniac la Rock Spring. Acesta va fi adus prin conducte de la alte instalații.

Nitrogen, nr. 139, sept.-oct., 1982, p. 11.

L.B.

Societățile Compania Anonima Venezolan de Industrias și Espindosa — Spania au semnat un contract pentru construcția unei instalații de acid azotic în Venezuela, la Noran. Capacitatea de producție va fi de 75 t/zi acid azotic 60%, din care 26 t/zi vor fi apoi concentrate pînă la 99% acid azotic.

Nitrogen, nr. 139, sept.-oct., 1982, p. 11.

L.B.

Instalațiile de acid azotic și de azotat de amoniu ale societății Nobel Philippines Inc. din Filipine, vor intra în curînd în funcțiune. Societatea a prevăzut să producă 5 000 t/an N-azotat de amoniu (explozivi), instalația urmînd să intre în producție în acest an. Complexul va utiliza pentru fabricarea acidului azotic procedeul Davy Mc Kee la presiune medie, iar pentru fabricarea azotatului de amoniu procedeul Kemanobel.

Nitrogen, nr. 139, sep.-oct., 1982, p. 13.

L.B.

Societatea Industrial Development Corporation din Zambia va construi la Ndola, o instalație de etanolamină în valoare de 20 mil. dolari, pentru a fi amestecată cu benzină. Instalația va intra în funcțiune 22 luni de la începerea construcției și va avea o capacitate de producție de 12 mil. l/an, ceea ce reprezintă 8% din consumul curent de benzină din Zambia.

ECN, nr. 1042, iul. 1982, p. 22.

L.B.

În Polonia, la Police, se va construi o nouă instalație de nutreturi pe bază de fosfat, care vor conține uree, și care este prevăzută să aibă o capacitate de 44 500 t/an (20 000 t/an P_2O_5). Necesarul de nutreturi pe bază de fosfat este estimat să crească de la 112 000 t P_2O_5, în 1980, la 130 000 t, în 1985; în prezent, producția internă nu satisface decît 20% din necesar, restul importîndu-se.

ECN, nr. 1042, iul. 1982, p. 22.

L.B.

Societatea Bihar Chemical and Pharmaceutical Development Corporation (BCPDC) din India va construi o serie de instalații pentru producerea unor substanțe chimice și farmaceutice, cum sînt: anhidridă maleică, glicerină, acizi grași și beta-naftol. Instalația de anhidridă maleică va avea o capacitate de 3 200 t/an și va fi situată, probabil, la Bokaro. Instalația de glicerină și acizi grași va produce 575 t/zi glicerină și va utiliza procedeul pus la punct de Mazzoni — Italia. Proiectul pentru beta-naftol prevede o extindere a capacității a instalației existente la Jaswant Wora cu 3 t/zi.

ECN nr. 1042, iul. 1982, p. 22.

L.B.

Societatea Tecnimont din Italia va furniza societății franceze Cofaz un procedeu prin care se va îmbunătăți modul de obținere a fosfaților și superfosfaților din fosforite, eliminîndu-se evacuarea apelor contaminate cu fluoruri. În plus, prin noul procedeu se reduce consumul de acid necesar pentru atacul fosforitelor. Acest procedeu va fi aplicat la început la instalația de la La Pallice, aproape de La Rochelle.

ECN nr. 1042, aug. 1982, p. 21.

L.B.

În India, societatea Ciba-Geigy Ltd. a planificat un program de extindere, care prevede producerea a 500 t/an pesticide de diazinon și a 7 250 t/an formulări pe bază de diazinon. De asemenea, vor mai produce 500 t/an agenți de tăbăcire, precum și 8 t/an medicamente pentru bolile de inimă — Trasicor și formulări pe baza acestuia.

ECN, nr. 1042, aug. 1982, p. 21

L.B.

Societatea Nitrogenous Fertilizers Industries SA din Grecia a elaborat un program de modernizare și extindere a complexului de îngrășăminte de la Ptolemais, în valoare de 26 mil. dolari. Programul prevede creșterea capacității, reducerea prețului de cost, scăderea consumului de energie și îmbunătățirea protecției mediului înconjurător. De asemenea, în cadrul acestui program se va extinde capacitatea instalației de acid sulfuric de la 360 la 400 t/zi.

Sulphur, nr. 161, iul.-aug., 1982, p. 13.

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Ca urmare a directivelor Congresului al XXVI-lea al P.C.U.S., în actualul plan cincinal, în Uniunea Sovietică, un obiectiv principal îl constituie dezvoltarea bazei energetice și de materii prime, precum și dezvoltarea industriei chimice.

Ca urmare a acestor directive, producția de energie electrică a Uniunii Sovietice va atinge, în anul 1985, 1 555 mrd. kWh, ceea ce reprezintă un spor de producție de 260 mrd. kWh față de anul 1980. În dezvoltarea producției de energie electrică, un rol tot mai important îl va juca energia nucleară și energia hidroelectrică, împreună asigurînd, la sfîrșitul acestui plan cincinal, o producție de energie electrică de 450 mrd. kWh/an. În vederea realizării acestei prevederi, în zona europeană a Uniunii Sovietice întregul spor de producție de energie electrică se va realiza cu ajutorul centralelor nucleare.

În ceea ce privește producția de țiței și de fracțiuni lichide, provenite din gazele de sondă, aceasta va atinge, în anul 1985, 630 mil. t. În acest scop, se vor extinde și moderniza exploatările existente și se vor deschide noi exploatări. În paralel, se va extinde și rețeaua de conducte pentru transportul țițeiului și a produselor petroliere, cu circa 16 000 km.

Exploatarea gazelor naturale va cunoaște în Uniunea Sovietică, în acest cincinal, un nou avînt, producția acestora urmînd să atingă, în anul 1985, 630 mrd. m^3, ceea ce reprezintă o creștere cu 45%, față de anul 1980, 60% din întreaga producție de gaze naturale urmînd a fi realizată din zăcămintele de gaze din vestul Siberiei. În vederea valorificării acestora, în actualul plan cincinal urmează a se construi o rețea de conducte de 48 000 km, față de 30 000 km, cît s-a realizat în cincinalul anterior.

În ceea ce privește extracția de cărbune, aceasta va atinge, în anul 1985, 775 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 59 mil. t, față de anul 1980. Principalele noi capacități pentru exploatarea cărbunelui se vor realiza prin cariere.

Pentru dezvoltarea întregului program de resurse energetice, în actualul plan cincinal, în Uniunea Sovietică, se vor investi 132 mrd. ruble.

Ca urmare a acestor dezvoltări, în actualul plan cincinal, în Uniunea Sovietică, se prevede dezvoltarea, în continuare, a industriei chimice și petrochimice, cu circa 32%. Cu prilejul acestei dezvoltări, urmează să se modifice și structura producției, să se introducă tehnologii noi, și să se realizeze produse de calitate superioară. Dintre principalele grupe de produse, masele plastice și rășinile sintetice vor cunoaște, în actualul plan cincinal, cel mai mare indice de creștere a producției, și anume 68%, producția anuală urmînd să atingă, în anul 1985, 6,1 mil. t.

O altă subramură a industriei chimice, ce va cunoaște în acest cincinal o dezvoltare importantă, este industria fibrelor sintetice și artificiale, a cărei producție va spori cu 36%.

Importante sporuri de producție se vor realiza, de asemenea, în industria lacurilor și vopselelor, în industria detergenților și în industria de sinteză fină.

Producția de îngrășăminte chimice va spori în perioada 1981—1985, cu 45%, ponderea îngrășămintelor concentrate și complexe, în întreaga producție de îngrășăminte, urmînd să crească, de la 83%, în 1980, la 91%, în 1985.

Producția de antidăunători va crește, în aceeași perioadă, cu 40%.

Chem. Techn. 4—1982

R.P. Bulgaria

În actualul plan cincinal, producția industrială a R. P. Bulgaria va crește cu 30—35%. În cadrul acestei dezvoltări, industria chimică va continua să se dezvolte într-un ritm susținut. În prezent, ponderea industriei chimice în producția industrială este de 16,4%, ea asigurînd 20% din venitul național. În anul 1981, în Bulgaria, s-au produs peste un milion de tone de îngrășăminte chimice, 1 450 000 t carbonat de sodiu anhidru, 235 000 t materiale plastice, 95 000 t fire și fibre chimice și 194 000 t uleiuri minerale.

În comparație cu anul 1980, pentru anul 1985, se prevede o creștere a producției industriei chimice cu 50%, atît prin creșterea volumului de produse existente, cît și prin fabricarea unor noi produse. Paralel cu creșterea și diversificarea producției, se vor realiza substanțiale îmbunătățiri în tehnologie și în automatizarea producției.

Planurile de perspectivă includ atît dezvoltarea platformelor industriale existente, cît și constituirea unor noi platforme. Astfel, în cadrul Combinatului petrochimic de la Burgas, în 1981, a fost pusă în funcțiune o instalație de polipropilenă, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, care se înscrie printre cele 11 obiective prevăzute în programul de extindere a acestui combinat.

În cadrul Complexului de la Devnia, în 1981, au fost puse în funcțiune o instalație pentru obținerea clorului, precum și o instalație pentru obținerea clorurii și a policlorurii de vinil, cu o capacitate de producție de 170 000 t/an, care va acoperi necesarul intern și va asigura largi disponibilități pentru export.

În cadrul actualului plan cincinal, se mai prevede construirea unui nou combinat chimic la Plevna, a unei fabrici de produse chimice, de mic tonaj, la Ruse, precum și a unei fabrici pentru prelucrarea materialelor plastice, la Dulovo.

R.P. Chineză

În cursul lunii martie 1981, sub egida ONUDI, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice al R. P. Chineze, a avut loc la Beijing o conferință tehnică privind tehnologia fabricației îngrășămintelor cu azot în instalații de capacități mici și mijlocii. Din lucrările prezentate se desprind următoarele:

În prezent, populația R. P. Chineze, de peste 1 mrd. locuitori reprezintă aproximativ 25% din populația Terrei, în timp ce suprafața de teren arabil de care dispune reprezintă numai 7% din suprafața totală arabilă a Terrei, situație în care, utilizarea îngrășămintelor chimice prezintă o importanță cu totul deosebită.

În primii ani de existență a Republicii Populare Chineze, ea dispunea doar de două instalații pentru fabricarea sulfatului de amoniu, a căror producție totală reprezenta, în anul 1949, 5 700 t.

În anul 1982, în R. P. Chineză au fost puse în funcțiune peste 1 400 instalații pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot, dintre care peste 1 300 au capacități variind între 5 000 și 20 000 t/an amoniac. Majoritatea acestora transformă amoniacul în bicarbonat de amoniu. Aceste instalații noi, cu capacități relativ mici, au o pondere importantă în producția de îngrășăminte cu azot din China, în anul 1980 producția acestora atingînd 8,2 mil. t amoniac, ceea ce a reprezentat circa 55% din producția totală de amoniac a țării.

O caracteristică importantă a acestor instalații constă în faptul că fabricarea bicarbonatului de amoniu este integrată în instalațiile de amoniac, ceea ce reprezintă o reducere a investiției specifice. Un alt avantaj al instalațiilor mici de amoniac (10 000—15 000 t/an) constă în faptul că ele consumă anual cantități relativ mici de antracit (20 000—30 000 t/an), ce pot fi asigurate pe plan local din exploatări miniere relativ mici, China dispunînd de numeroase resurse de cărbuni.

În procedeul integrat de fabricare a bicarbonatului de amoniu, folosit în China, prima fază constă în gazificarea antracitului sau a huilei cu ajutorul aerului și al vaporilor de apă, la temperaturi de peste 1000°C. Gazele rezultate sînt răcite, cu recuperarea căldurii, și, după eliminarea pulberilor antrenate, ele sînt trimise într-o instalație de desulfurare, unde hidrogenul sulfurat este reținut cu ajutorul unei soluții apoase de amoniac. După desulfurare, gazele sînt spălate într-un scruber cu ajutorul apei și comprimate la presiunea de 7 at. Apoi, în amestec cu vaporii de apă, ele sînt trecute, la temperatura de 400°C, printr-un convertizor, în care oxidul de carbon reacționează cu apa, trecînd în bioxid de carbon și hidrogen.

Bioxidul de carbon existent în amestecul de gaze este reținut de o soluție concentrată de amoniac, într-un turn de carbonatare, cu formarea unei suspensii de cristale de bicarbonat de amoniu, care sînt separate și apoi recuperate ca produs finit. După această primă fază de purificare, gazele sînt comprimate la o presiune de 120 at și trecute printr-un scruber cu o soluție amoniacală de acetat de cupru, care reține ultimele urme de bioxid de carbon.

Amestecul de azot și hidrogen astfel purificat este adus la temperatura de 500°C și presiunea de 320°C și introdus în coloana de sinteză a amoniacului. Amoniacul rezultat este folosit la fabricarea bicarbonatului de amoniu.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de amoniac realizat prin procedeul descris sînt următoarele:

— antracit (7 800 kcal/kg), t	1,35
— apă de răcire, m³	450
— apă deionizată, m³	9
— apă de proces, m³	74
— energie electrică, kWh	1450
— abur de 13 at, t	4,5
— energie debitată, kcal	20,103

Consumurile specifice pe tona de bicarbonat de amoniu sînt următoarele:

— amoniac (99,8%), t	0,25
— apă de răcire, m³	56
— apă deionizată, m³	0,6
— energie electrică, kWh	17
— abur de 13 at, t	0,05

Din punctul de vedere al costului utilajelor, acesta este, în cazul unei instalații de amoniac — bicarbonat de amoniu, cu 12% mai redus decît în cazul unei instalații de amoniac, acid azotic, azotat de amoniu.

În tabelul de mai jos s-a calculat, în condițiile din China, costul comparativ al investiției, în cazul unor instalații echivalente unei producții de amoniac de 15 000 t/an, luîndu-se ca etalon instalația de bicarbonat de amoniu (=100).

	Instalația de amoniac	Total investiție	Investiție specifică
Bicarbonat de amoniu	100	100	100
Azotat de amoniu	114,26	128,06	166,4
Uree	115,55	141,66	136,1

În ceea ce privește costurile de fabricație, în care sînt incluse și costurile de transport de la întreprindere pe terenurile agricole amplasate pe o rază medie de 25 km în jurul întreprinderii producătoare, acestea sînt prezentate comparativ pentru cele trei produse, luîndu-se ca etalon costul bicarbonatului de amoniu (=100).

	Cost producție	Cost transport	Cost total
Bicarbonat de amoniu	100	100	100
Azotat de amoniu	119,63	49,41	114,55
Uree	108,12	36,96	103,07

Din examinarea acestor cifre, rezultă în mod convingător că cele mai reduse costuri de producție le prezintă bicarbonatul de amoniu, însă, ținînd seama de faptul că acest îngrășămînt are un conținut relativ mai redus de azot (17%), costul transportului devine comparativ mai mare decît în cazul celorlalte două îngrășăminte, pe măsura creșterii distanței de distribuire. Legat de acest fapt, s-a analizat și capacitatea optimă de producție a bicarbonatului de amoniu. În cazul unei capacități de 15 000 t/an N, costul bicarbonatului de amoniu, loco consumator, este mai redus cu 3,07% față de uree, în timp ce, la o capacitate de producție de 23 000 t/an costurile devin echivalente. În cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, costurile apar mai avantajoase pentru uree. Din acest motiv, Ministerul Industriei Chimice din China intenționează să modifice instalațiile de bicarbonat de amoniu de peste 25 000 t/an, trecîndu-le pe uree. Întrucît bicarbonatul de amoniu manifestă tendința de a se descompune ușor în cei doi componenți, amoniac și bioxid de carbon, la presiunea atmosferică și la temperatura mediului ambiant, în funcție de umiditatea atmosferică, în China s-au efectuat ample cercetări în vederea îmbunătățirii calității acestui îngrășămînt. Ca urmare a acestei acțiuni, se folosesc, ca aditivi, agenți tensioactivi anionici, care duc la creșterea mărimii cristalelor de bicarbonat de amoniu și la reducerea conținutului de umiditate. În peste 100 de instalații, aditivul este introdus în soluția de amoniac ce se supune carbonatării. Acest aditiv are și proprietăți antiaglomerate, întrucît se absoarbe pe suprafața cristalelor, împiedicînd lipirea dintre ele. Ca aditivi tensioactivi se folosesc alchilsulfonați sau alchilbenzensulfonați, în proporții variind între 0,01 și 0,1%.

O altă îmbunătățire adusă bicarbonatului de amoniu constă în granularea acestuia, care se face fie prin presarea directă a pulberilor, fie prin amestecarea pulberilor cu o argilă foarte fină, urmată de compactarea amestecului rezultat. Din cercetările efectuate a rezultat că bicarbonatul de amoniu granulat mărește randamentul în agricultură, în comparație cu cel negranulat, cu 8,3 pînă la 17,2%.

Descompunerea bicarbonatului de amoniu poate fi sensibil încetinită și prin uscarea produsului, care se face cu ajutorul unui curent de aer cald.

Îmbunătățirilor tehnologice, ce au permis și îmbunătățiri ale proprietăților fizice și chimice ale bicarbonatului de amoniu, li s-au adăugat și îmbunătățiri privind introducerea acestuia în sol. În acest scop, s-au realizat două tipuri de granulatoare (unul cu o capacitate de 4—6 t/h și altul cu o capacitate de 1 t/h, pentru granule de 10 g, sau de 0,6 t/h, pentru granule de 6 g), precum și două tipuri de mașini pentru răspîndirea bicarbonatului de amoniu în sol, la adîncimi mai mari, fiecare dintre ele avînd o capacitate de distribuție de 0,067 ha/h.

Toate aceste îmbunătățiri justifică, din punct de vedere economic, fabricarea bicarbonatului de amoniu în instalații mici, amplasate în apropierea zăcămintelor de cărbuni, și a căror producție se utilizează în zone din apropierea instalațiilor. După cum rezultă din analizele efectuate, capacitatea optimă a acestor instalații este de 15 000 t/an.

În aceste condiții, distribuirea cantităților relativ mici de îngrășămînt, produse de fiecare instalație în parte, se face în perioade scurte de timp, așa încît dezavantajul descompunerii sau al aglomerării bicarbonatului de amoniu, ca urmare a unei perioade prea îndelungate de depozitare, este eliminat și pe această cale.

Nitrogen 138, 1982.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiu calorimetric a unor polivinilbenzoaţi şi polifenilacrilaţi substituiţi în ciclu. Proprietăţile fizice ale polimerilor cu catene laterale sînt puternic influenţate de mărimea şi polaritatea grupelor laterale. În cazul polivinilbenzoaţilor şi polifenilacrilaţilor, aceste proprietăţi depind şi de natura şi poziţia grupelor în ciclul aromatic. Prezenţa catenelor laterale poate ridica sau coborî temperatura de tranziţie spre starea vitroasă a polimerilor liniari. Aceasta depinde de efectul care predomină: plasticizarea internă datorită grupelor mobile sau rigidizarea datorită grupelor mari care acţionează prin împiedicare sterică. Deoarece polivinilbenzoaţii şi polifenilacrilaţii sînt compuşi izomeri, fiind diferită numai poziţia grupei carboxil între ciclul fenilic şi catena principală, orice variaţie a mobilităţii moleculare sau volumului liber trebuie atribuită grupei carboxil. Temperaturile de tranziţie spre stare vitroasă ale polivinilbenzoaţilor au fost găsite sistematic mai ridicate decît cele ale polifenilacrilaţilor izomeri. Ecuaţia cubică de tipul $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ a fost legată de datele experimentale şi folosită de asemenea pentru extrapolarea valorilor C_p sub 100 K. Pentru a elucida mai bine influenţa substituenţilor, au fost computerizate, folosind ecuaţia indicată, contribuţiile diferitelor grupe moleculare la căldura specifică. Pentru toţi polimerii a fost observată o creştere regulată de C_p, în starea vitroasă, cu creşterea complexităţii moleculare a substituenţilor. În domeniul de temperaturi 100—300 K, contribuţiile grupelor moleculare la C_p depind linear de temperatură. O creştere de temperatură conduce la o creştere a unităţilor vibrante sau grade de libertate. În consecinţă, dependenţa contribuţiilor grupelor de temperatură reflectă complexitatea moleculară a substituenţilor.

MARCHETTI, A., LEVITA, G. şi LUPINACCI, D., Chim. Ind. (Milano) **64**, nr. 7—8 iul.-aug., 1982, p. 483—486.

E.B.

Studii spectroscopice şi de reactivitate chimică a legăturilor puternice de hidrogen. Identificarea legăturilor puternice de hidrogen într-un număr mare de sisteme a fost asociată cu o serie de proprietăţi interesante, conferite de acest tip de legătură. Lucrarea discută manifestările total diferite ale legăturilor puternice de hidrogen, în sisteme care conţin grupări NH. În cazul N-metilanilinelor, s-a stabilit o corelaţie între absenţa sau prezenţa cuplării HNCH şi pK_a al acestor amine. În condiţii normale, cuplarea este observată numai pentru acele amine cu $pK_a < 3{,}5$. S-a studiat mecanismul schimbului de hidrogen între aniline şi apă şi rolul donorilor de electroni adăugaţi, de tipul Ph_3PO, Ph_3AsO şi F^-. Legăturile puternice de hidrogen între aniline sau benzaniline şi fluoruri ionice (F^-) produc transformări pronunţate în reactivitatea chimică a aminelor. Utilitatea acestui efect este demonstrată de experienţele privind alchilarea aminelor utilizînd, ca agenţi de alchilare, fluoruri de potasiu şi tetra-*n*-butilamoniu.

JAMES, H. C. şi JAMES, D. P., Can. J. Chem. **60**, nr. 14, 15 iulie 1982, p. 1815—1820.

T.S.

Formarea legăturilor de hidrogen acid-apă cu polarizabilitate protonică mare. Utilizînd spectroscopia în IR, au fost studiate, funcţie de concentraţie, soluţii apoase de acizi în domeniul de $pK = 0-4$. Gradul de disociere a fost determinat din benzile anionilor. Eliminarea protonilor din anioni descreşte în următoarea ordine: CF_3COOH, H_2CrO_4, (HIO_3), CF_2HCOOH, $HPO(OH)_2$, HSO_4^-, $(HSeO_4)$, H_2POOH, $PO(OH)_3$, $AsO(OH)_3$. Continuitatea benzilor indică formarea legăturilor de hidrogen cu polarizabilitate protonică mare. Legăturile de hidrogen acid-apă (I) $AH \ldots OH_2 \rightleftarrows A^- \ldots H^+OH_2$ (II) pot arăta o polarizabilitate protonică considerabilă. S-a discutat potenţialul protonului şi, în consecinţă, polarizabilitatea legăturilor de hidrogen acid-apă, luînd în considerare intensitatea şi domeniul numerelor de undă ale benzii continue. Secvenţa acizilor în seria ordonată cu gradul de disociere nu este identică cu cea stabilită după intensitatea benzii şi polarizabilitatea protonică. Aceasta se explică prin faptul că polarizabilitatea protonică este în principal determinată de forma potenţialului protonic, în timp ce echilibrul la disociere este influenţat de efectele de entropie asociate cu formarea structurii hidratate.

LEUCHS, M. şi ZUNDEL, G., Can. J. Chem., **60**, nr. 16, 15 aug. 1982 p. 2118—2131.

T.S.

Entalpiile de interacţiune a moleculelor polare şi nepolare cu solvenţi aromatici. Lucrarea prezintă o metodă de evaluare a legăturilor de hidrogen dintre moleculele polare şi nepolare şi solvenţi aromatici. Au fost determinate entalpiile soluţiilor cetonelor, fenolilor, alcoolilor şi eterilor reprezentativi, în α, α, α-trifluortoluen, benzen, toluen şi mesitilen şi acestea au fost combinate cu căldurile de vaporizare, pentru a obţine entalpiile de transfer din faza de vapori în solvenţi aromatici, $\Delta H(v \rightarrow S)$. Compararea acestor vapori cu $\Delta H(v \rightarrow S)$ a compuşilor model nepolari furnizează o evaluare a interacţiunilor speciale (dipol-dipol indus sau transfer de sarcină şi legături de hidrogen) ale substanţelor polare dizolvate cu fiecare solvent aromatic. Interacţiunile speciale ale cetonelor şi eterilor cu solvenţii aromatici cresc cu scăderea densităţii electronilor π ai solventului. Din contră, *m*-cresolul prezintă interacţiuni speciale mai puternice cu solvenţii cei mai bogaţi în electroni π (mesitilen > toluen > benzen > trifluortoluen). Aceste rezultate demonstrează că grupările — OH şi — OR sînt supuse la interacţiuni foarte diferite şi că se produce o interacţiune distinctă între gruparea hidroxil şi ciclul aromatic. Căldurile de vaporizare ale substanţelor dizolvate au fost măsurate prin calorimetrie: eter *n*-butilic (10,68 ± 0,02 kcal/mol), tetrametil-2, 2, 4, 4-pentan (9,20 ± 0,03), *n*-pentan (6,36 ± 0,02), butanol-1 (12,46 ± 0,00) şi metil-2-butanol-2(11,94 ± 0,02).

FUCHS, R., PEACOCK, L. A. şi STEPHENSON, K., Can. J. Chem., **60**, nr. 15, 1 aug. 1982, p. 1953—1958.

T.S.

Coeficienţii aparenţi de partiţie a pentaclorfenolului în sistemul octanol / apă, funcţie de *p*H. Coeficienţii de partiţie (log *P*) a substanţelor organice în sistemul 1-octanol / apă sînt foarte mult utilizaţi pentru corelarea şi determinarea activităţii biologice a substanţelor dizolvate. S-a constatat că, frecvent, apele industriale, sedimentele şi biota multor lacuri şi rîuri sînt contaminate cu pentaclorfenol (important conservant pentru lemn). Viteza de creştere a contaminării biologice a fost corelată cu coeficienţii aparenţi de partiţie. S-a constatat că în domeniul de *p*H de la 1,2 la 13,5, de interes pentru apele reziduale, coeficienţii aparenţi de partiţie variază neliniar cu *p*H-ul soluţiilor apoase. Valori extreme ale coeficienţilor aparenţi de partiţie s-au obţinut la $pH = 1{,}2$ şi $pH = 10{,}5$, respectiv $\log P_{ap} = 4{,}84$ şi $\log P_{ap} = 1{,}3$. În domeniul de *p*H alcalin, $\log P_{ap}$ creşte puternic cu tăria ionică. S-a constatat că, în cazul pentaclorfenolului, coeficientul de partiţie corectat pentru ioni este $\log P = 5{,}05$.

KAISER, K.L. E. şi VALDMANIS, I., Can. J. Chem., **60**, nr. 16, 15 august 1982, p. 2104—2106.

T.S.

Determinarea căldurii molare de evaporare prin cromatografie de gaze. Este descrisă o metodă de cromatografie de gaze pentru separarea, identificarea şi calcularea unor constante termodinamice pentru compuşi organici foarte diferiţi, incluzînd *n*-alchilibenzeni cu punct de fierbere ridicat, cicluri aromatice halogenate şi hidrocarburi clorurate. S-a utilizat o coloană de cupru cu lungime de 2 m şi diametrul de 5 mm, umplută cu elastomer siliconic SE 30 pe diatomită. Această tehnică dă posibilitatea urmăririi efectului structurii moleculare asupra unor constante termodinamice, cum ar fi căldura molară de evaporare. De asemenea, datele de cromatografie furnizează informaţii preţioase asupra efectelor legăturilor de hidrogen inter şi

intramoleculare, orientării moleculelor în spaţiu şi polarizabilităţilor acestora asupra unora dintre proprietăţile termodinamice.

ADNAN A. KARIM AL-DHAHIR şi alţii, J. Indian Chem. Soc., 59, mai 1982, p. 645—653.

T.S.

Cu privire la adsorbţia unui amestec de vapori de benzen şi n-hexan pe cărbuni activi. Există numai puţin material experimental cu privire la adsorbţia unor amestecuri binare de vapori de solvenţi pe cărbuni activi. Scopul studiului autorului a fost, ca pe exemplul unui sistem binar modelar format din benzen şi *n*-hexan, să caracterizeze comportarea la adsorbţie a unor amestecuri de vapori de solvenţi pe cărbuni activi şi să verifice posibilităţile de calculare a unor asemenea sisteme. Metoda termodinamică de calcul a fost testată pe baza „ideal adsorbed solution theory" (teoria IAS, teoria soluţiei adsorbite ideal) cît şi pe baza relaţiei lui Langmuir lărgite. Ambele metode permit, în cazul ideal, o calculare în prealabil a echilibrului de adsorbţie a unui amestec din izotermele parţiale ale componentelor amestecului. Aceste izoterme au fost stabilite la 30 şi 50°C pentru benzen şi *n*-hexan, după relaţia lui Langmuir a izotermelor, liniarizată, iar echilibrele la adsorbţie a amestecului pe cărbuni activi au fost măsurate în condiţii izotermizobare la 30 şi 50°C şi o presiune însumată de 2,32 kPa. În cazul sistemelor cercetate, benzenul a fost adsorbit preferenţial pe cărbunii activi, factorul de separare scăzînd numai în mică măsură cu procentul de benzen din amestecul adsorbtiv. Temperatura şi tipul cărbunelui activ nu au influenţă semnificativă asupra selectivităţii. S-a constatat că o calculare în prealabil a echilibrului la adsorbţie a unui amestec, conform teoriei lui Langmuir nu dă rezultate satisfăcătoare. Comportarea la adsorbţie a unui amestec poate fi calculată, însă, cu aproximaţie, din izotermele de adsorbţie ale componentelor amestecului, atunci cînd se foloseşte teoria IAS. Pentru scopuri practice, desfăşurarea izotermelor parţiale poate fi descrisă şi cu relaţiile lui Langmuir, dar folosind factori de corecţie, pentru a căror determinare sînt, însă, necesare anumite date referitoare la adsorbţia unor amestecuri.

WORCH, E., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr .9, sept. 1982, p. 474—477.

E.B.

Fabricarea oxidului de titan (IV) de înaltă puritate prin procedeul de clorură. Studiu cinetic cu privire la leşierea minereului de ilmenită cu soluţie concentrată de acid clorhidric. Recent, unele utilizări ale oxidului de titan (IV) se bazează pe comportarea lui ca semiconductor de tip *n*. Autorii au dezvoltat un nou procedeu de fabricare a oxidului de titan (IV) de înaltă puritate care se bazează pe tratarea ilmenitei cu soluţii de acid clorhidric concentrat, urmată de extracţia cu un solvent selectiv a titanului (IV) prin compuşi organofosforici neutri. În articolul prezentat, ei au cercetat cinetica de leşiere a ilmenitei în pulbere cu acid clorhidric concentrat (11,3— 11,6 mol·dm^{-3}), la temperaturi de 30— 80°C) şi sub agitare continuă. Urmărirea procesului s-a făcut cu ajutorul microscopului electronic, difracţiei rezelor X şi prin analize chimice. S-a constatat că titanul are o viteză de dizolvare puţin mai mică decît cea a fierului, deşi titanul şi fierul s-au dizolvat în raport aproape stoichiometric. Vitezele de dizolvare a titanului şi fierului au fost studiate pe baza unui model de extracţie de tip cu miez, considerînd că mineral este o fază solidă, sferică şi omogenă. Au fost studiate trei etape determinante de viteză: difuziunea în filmul lichid, difuziunea în stratul rezidual şi reacţia chimică de la suprafaţă. Difuziunea în filmul lichid nu pare a fi etapa determinantă de viteză deoarece viteza de dizolvare a fierului şi titanului nu este în aparenţă de gradul zero şi nu este influenţată de viteza de amestecare. S-au stabilit cîte o ecuaţie pentru cele două etape determinante de viteză. Astfel, vitezele de dizolvare la temperaturi de 30— 50°C pot fi exprimate bine prin ecuaţia de viteză bazată pe etapa determinantă de viteză a reacţiei chimice de la suprafaţă; la temperaturi de 50— 60°C are loc o schimbare a etapei determinante de viteză; la 60— 80°C, vitezele de dizolvare sînt limitate de difuziunea ionilor de metal dizolvaţi prin stratul rezidual al miezului. După 4 ore la 70°C sau 3 ore la 80°C se observă o deviere de la ecuaţia de viteză, care este dependentă de precipitarea oxidului de titan (IV) pe particulele de minereu prin hidroliza ionului de titan prezent în soluţia de leşiere, la temperaturi mari.

TSUCHIDA, H., NARITA, E., TAKEUCHI, H., ADACHI, M. şi OKABE, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 6, iun. 1982, p. 1934—1938

E.B.

Ecuaţii cinetice pentru sisteme reactive. Iniţiere fotochimică şi termică. Coeficienţi de viteză. Una din principalele probleme privind sistemele chimice în reacţie constă în exprimarea coeficienţilor de viteză ai diferitelor reacţii, în funcţie de proprietăţile microscopice ale particulelor. În acest articol, s-au obţinut ecuaţii cinetice, valabile pentru sisteme omogene, care corelează evoluţia statistică a particulelor unui sistem reactiv, constituit din atomi de Br şi H, molecule Br_2, H_2 şi HBr, cu cîmpul electromagnetic. Operatorul hamiltonian s-a găsit prin intermediul unei transformări generalizate a lui Tani. S-a dezvoltat superoperatorul de ciocnire „în cluster" cu ajutorul dezvoltării superoperatorului rezolvant, făcînd ipoteza că ciocnirile sînt instantanee. Obţinerea unei singure ecuaţii cinetice, pentru atomul de brom, a permis găsirea tuturor coeficienţilor de viteză. Metoda găsită dă posibilitatea determinării, în acelaşi mod, a ecuaţiilor cinetice ale altor componenţe ale sistemului.

VEGUILLAS, J., ARMENTIA, M. A. D. şi TERRON, A. M. G., Can. J. Chem., **60**, nr. 16, 15 aug. 1982, p. 2151—2158.

T.S.

Evaluarea cinetică brută a autooxidării polietilenei. Autorii au examinat oxidarea în fază topită a polietilenei de înaltă presiune pe baza variaţiei în timp a absorbţiei de oxigen şi a concentraţiei de hidroperoxid. Discuţia cineticii de reacţie s-a făcut mai întîi după metoda cunoscută din literatură, pe baza modelului de ramificare degenerativă a catenei, presupunînd descompunerea monomoleculară a hidroperoxizilor. Acest model permite reprezentarea porţiunii iniţiale a curbei de absorbţie a oxigenului, dar nu mai poate fi aplicat la conversii mai mari şi nu descrie nici dependenţa de timp a concentraţiei hidroperoxidului. O parte din constantele fizice obţinute prin acest mod de tratare a problemei nu era în concordanţă cu semnificaţia lor fizică. În scopul eliminării contradicţiilor, autorii au modificat mecanismul care stătea la baza tratării cinetice. Au fost luate în consideraţie două tipuri de structuri ale hidroperoxizilor intermediari: liberă şi legată. Hidroperoxizii legaţi sînt uniţi printr-o punte de hidrogen cu grupa funcţională formată în cursul oxidării şi viteza lor de descompunere este considerabil mai mare decît a cea a grupelor de hidroperoxid libere. Pe baza acestui model s-a obţinut o mai bună aproximare a variaţiei în timp a absorbţiei de oxigen şi a concentraţiei de hidroperoxid. Ecuaţiile de viteză sînt valabile pînă la grade de conversie mai mari, decît modelul din literatură, iar valorile constantelor obţinute nu vin în contradicţie cu sensul fizic ce le este atribuit.

VÁGÓ, J., FODOR, ZS., NAGY, T. şi IRING, D., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 6, iun. 1982, p. 275—280.

A.W.

Cinetica copolimerizării prin radicali. 7. Studiul cinetic al sistemului de copolimerizare acrilat de etil / stiren / benzen. În cursul studiului cinetic al sistemului de copolimerizare acrilat de etil / stiren / azobisizobutironitril / benzen, la 50°C, autorii au constatat că viteza de copolimerizare nu poate fi exprimată prin ecuaţia de viteză clasică. Rezultatele experimentale ale autorilor au venit în contradicţie cu teoria difuziunii, cu teoria efectului penultimului termen şi cu teoria complecşilor donori-acceptori de electroni. Datele experimentale obţinute au fost interpretate de autori pe baza teoriei radicalului fierbinte şi au fost determinaţi cei 13 parametri care descriu cinetica sistemului.

FEHÉRVÁRI, Á., FÖLDES, F. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 6, iun. 1982, p. 267—271.

A.W

Cinetica polimerizării prin radicali. 37. Studiul inhibitorilor moleculari în polimerizarea radicalică a acrilonitrilului. Autorii au studiat acțiunea unor inhibitori moleculari cu diferite reactivități la polimerizarea în bloc a acrilonitrilului în solvent, în fază omogenă, respectiv în fază eterogenă. *p*-Nitroacetofenona, care se comportă ca un moderator slab la polimerizarea în fază de soluție, reduce foarte mult caracterul accelerat al polimerizării în cazul polimerizării în bloc. Nitrozo-compușii aromatici acționează ca inhibitori foarte puternici atît la polimerizarea în fază omogenă, cît și la cea în fază eterogenă. Durata perioadei de inhibare este proporțională cu concentrația inhibitorilor. Caracterul și cinetica polimerizării după perioada de inhibare nu sînt afectate de nitrozo-compuși. Autorii au introdus o metodă nouă pentru determinarea duratei perioadei de inhibare, în cazul polimerizării în fază eterogenă cu caracter accelerat. În toate sistemele studiate, autorii au constatat o anomalie stoichiometrică considerabilă, care indică apariția unui efect de radical fierbinte.

TÁNCZOS, I., REHÁK, Á. și TÜDÓS, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 7, iul. 1982, p. 293—298.

A.W.

Cinetica și mecanismul de sorbție a unor detergenți pe ferocianură de zinc. Studii preliminare au demonstrat faptul că ferocianura de zinc prezintă proprietăți bune de sorbție a detergenților nebiodegradabili care poluează apa. În vederea aplicării acesteia în procesele de depoluare la scară industrială, s-au efectuat studii asupra cineticii și termodinamicii sorbției de schimb a unor detergenți anionici și cationici pe ferocianură de zinc. A fost investigat efectul concentrației, dimensiunea particulelor de material absorbant și al temperaturii asupra vitezei de sorbție. În cazul detergenților cationici (bromura de cetilpiridiniu și bromura de cetiltrimetilamoniu) echilibrul este atins în 2—3 ore, în timp ce în cazul detergenților anionici (dodecilsulfat de sodiu și dodecilbenzensulfonat de sodiu) sînt necesare 12—16 ore. S-a constatat că treapta determinantă a vitezei de sorbție, la concentrații mai ridicate, este difuziunea în interiorul particulelor de schimbător. S-au evaluat coeficienți de difuziune efectivă la patru temperaturi diferite și s-a constatat că ei sînt constituiți în principal din doi componenți. Au fost calculate entropiile și energiile de activare pentru diferite sisteme de sorbție. Rezultatele sînt discutate în funcție de dimensiunile și geometria detergenților, dimensiunea porilor materialului absorbant și gradientul de potențial electric de-a lungul direcției de difuziune. Nu s-a constatat nici o schimbare în structura internă a ferocianurii de zinc, datorată sorbției ionilor de detergent.

SURESH, K. S., CHAKRESH, K. J. și alții, Can. J. Chem., **60**, nr. 13, 1 iul. 1982, p. 1681—1686.

T.S.

Cinetica oxidării acidului glicolic cu vanadiu pentavalent în mediu de acid sulfuric. S-a constatat că oxidarea acidului glicolic cu V(V) este o reacție de ordinul 1 față de oxidant și substrat și 2 față de [H+]. Dependența reacției de oxidare de concentrația acidului poate fi exprimată prin ecuația $\log K = 1{,}2 \log[H_2SO_4] - 3{,}74$. S-a observat o creștere a vitezei de oxidare cu creșterea $[HSO_4^-]$ la [H+] constantă. Din diagrama Arrhenius au fost calculați parametrii termodinamici și s-au constatat următoarele valori: pentru energia de activare 13,68 kcal.mol^{-1}, pentru factorul de frecvență $10.77.10^7$ și pentru entropia de activare — 21,84 e. u. Au fost propuse ca specii reactive $V(OH)_3^{2+}$ și $V(OH)_2(HSO_2)^{2+}$. A fost sugerat un mecanism plauzibil de desfășurare a reacției, cu V(V) acționînd ca un acceptor de un electron implicînd ruperea legăturii C—C în treapta determinantă de viteză, prin formarea radicalilor liberi.

CHOUDHARY, J., J. Indian. Chem. Soc., **59**, mai 1982, p. 638—640.

T.S.

Descompunerea 2-propanolului pe catalizatori spineli cromiți. Studii cinetice. S-a studiat descompunerea 2-propanolului în fază de vapori, pe catalizatori cromiți de Cu, Zn, Co într-un reactor cu pat fluidizat. Reacția de descompunere a 2-propanolului la acetonă urmează o cinetică de ordinul I. Concomitent, a fost studiată reacția pe catalizator de ZnO pentru a dovedi, comparativ, performanțele mai bune ale spinelilor. Viteza de reacție crește în următoarea ordine: $CoCr_2O_4 < ZnCr_2O_4 < CuCr_2O_4$. Cromiții de cobalt și zinc sînt mult mai activi cînd sînt pretratați în oxigen decît în hidrogen. Se constată că în cazul cromitului de zinc treapta care controlează viteza este desorbția acetonei, în timp ce pe cromitul de cobalt este desorbția hidrogenului.

KRISHNASAMY, V. și CHOKKALINGAM, S., J. Indian. Chem. Soc. **59**, mai 1982, p. 641—644.

T.S.

Dehidrogenarea catalitică a 2-propanolului peste TiO_2 și metal / TiO_2 în pulbere. Au fost preparate o serie de pulberi policristaline metal / TiO_2 (metal = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) ale căror activități fotocatalitice au fost comparate față de TiO_2 pentru dehidrogenarea 2-propanolului. Datele referitoare la activitatea sistemelor catalitice la care TiO_2 a fost încărcat cu 1% metal tranzițional și stocat timp de circa o săptămînă au arătat următoarea descreștere a activităților: Pt / TiO_2 > Rh/TiO_2 > Pd/TiO_2 > > Ru/TiO_2 > Ir/TiO_2 > TiO_2. O comparație între comportarea catalizatorilor tratați termic și cei netratați arată că uneori tratamentul termic intensifică activitatea pentru toți catalizatorii metal / TiO_2 dar nu modifică secvența. Cauza intensificării activității catalitice prin tratament termic nu este, însă, lămurită pe deplin.

TERATANI, S., NAKAMICHI, J., TAYA, K. și TANAKA, K., Bull Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 6, iun. 1982, p. 1688—1690.

E.B.

Dezvoltarea unui catalizator pentru prelucrarea hidrogenantă a unor fracțiuni de hidrocarburi grele în vederea obținerii de produse lubrifiante. Ca materii prime pentru obținerea de lubrifianți se folosesc de preferință fracțiuni de la distilarea în vid, foarte vîscoase și cu puncte de fierbere ridicate, precum și reziduuri de la distilare, care au fost dezalfaltate. Din ele se prepară lubrifianții de bază prin tratare cu hidrogen, de preferință sub presiune înaltă, în prezență de catalizator. Acest catalizator trebuie să răspundă la o serie de cerințe importante. În articol este prezentat un nou sistem catalitic, care a fost încercat pe scară industrială. Acest nou sistem, cunoscut sub numele de „Kontakt 8 221", este o combinație de Ni-Mo și alumosilicat, căreia i s-au adăugat cantități reduse de oxid de magneziu. Prin optimizarea compoziției chimice, în comparație cu catalizatorul folosit pînă în prezent („Contakt 8197"), temperatura de lucru a fost scăzută cu circa 15 K și a fost realizată o sensibilă creștere a selectivității, exprimată prin randamentul mai mare în uleiuri neutrale, dar și printr-o îmbunătățire a gradului de rafinare și de hidrogenare. O altă creștere a randamentului și o îmbunătățire a caracteristicilor de hidrogenare au fost obținute prin modificarea formei și dimensiunilor cilindrilor de catalizator.

JOHN, H., BECKER, K., STAAB, W. și GEORGIUS, G., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 9, sept. 1982, p. 472—474.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Fenoxiacetilacetofenona ca reactiv analitic pentru fier. Este descrisă o metodă spectrofotometrică nouă pentru determinarea urmelor de fier din medicamente și minereuri, utilizînd fenoxiacetilacetofenona. Complexul de Fe(II) și Fe(III) se formează instantaneu la rece și la pH = 5,5. Interferențele cu alte metale tranziționale, în mod obișnuit asociate cu fierul, sînt neglijabile. Complexul cu fierul, extras în toluen, prezintă absorbanță maximă la 390 nm. Legea Beer este valabilă în domeniul de concentrație

0,5—8,0 μg Fe/ml. Complexul este stabil şi sensitivitatea Sandell este 0,0081 μgFe/cm². Absorbanţa rămîne constantă opt zile. Din studiul comportării complexului extras în toluen, funcţie de *p*H, se constată că extracţia este cantitativă în intervalul de *p*H 5,0—6,0.

AMBHORF, D. P., ILYAS, S. Q. R. şi alţii, J. Indian. Chem. Soc., 59, mai 1982, p. 691—693.

T.S.

Determinarea rapidă a benztriazolului din soluţii industriale şi ape reziduale prin extracţie şi fotometrare. În vederea punerii la punct a unei noi metode de determinare a benztriazolului s-a cercetat extracţia acestuia cu diferiţi solvenţi organici şi s-a stabilit că rezultate optime se obţin prin extracţie cu cloroform, la *p*H = 4—6. După separarea fazelor, determinarea benztriazolului se face prin fotocolorimetrare, la 280 nm, maximum fiind situat la λ = 315 nm. Metoda propusă este rapidă şi permite determinarea unor cantităţi pînă la 1 μg/ml benztriazol.

NEMODRUK, A. A. şi GORBUNOVA, G. N., Zav. Lab., 48, nr. 9, sept. 1982, p. 23.

G.G.

Analiza mineralului Zircon. În mineralul natural zircon (ZrO_2 — 67,1%, SiO_2 — 32,9%) de obicei sînt prezente impurităţi de Hf, Fe, Ti, Al, Th, Tr, P, Ca, Mg, iar în unele tipuri de mineral mai apar şi Nb, Ta, H_2O. Autorii au elaborat o nouă metodă rapidă pentru analiza zirconului, care se poate efectua pe probe de 20—100 mg. Metoda se bazează pe spectrofotometrare şi absorbţie atomică şi se efectuează pe soluţiile obţinute după dezagregarea probei cu borax şi azotat de sodiu. Se descrie metoda de lucru.

KNEAZEVA, D. N., NIKITINA, I. B., KORSAKOVA, I. V., şi VOLCENKOVA, V. A., 48, nr. 9, sept. 1982, p. 16—18.

G.G.

Extracţia microcantităţilor de plumb (II) cu acid pelargonic din soluţii apoase. S-a stabilit că plumbul în cantităţi de micrograme se poate extrage cantitativ din soluţii apoase cu acid pelargonic sub forma unui complex cu structura $Na_2PbO_4 \cdot 4H_2R_2$, valoarea constantei de extracţie fiind de $6{,}2 \cdot 10^{-14}$. Faza apoasă o constituie soluţia de NaCl sau $MgSO_4$. Din soluţiile de extracţie, plumbul se dozează cantitativ prin metoda absorbţiei atomice.

OSIPOV, N. N., CEARÎKOV, A. K. şi PANICEV, N. A. Izv. Vîsşih Ucebn. Zavad, Him. i. Him. Tehnol., 25, nr. 7, iul. 1982, p. 830—833.

G.G.

Separarea şi cuantificarea pentru diferiţi oxoacizi ai fosforului prin izotacoforeză. Deşi se cunosc diferite metode pentru separarea şi cuantificarea oxoacizilor fosforului, acestea sînt laborioase şi necesită timp. În articol se descrie o procedură pentru separarea şi cuantificarea oxoacizilor de fosfor liniari, ciclici şi inferiori prin izotacoforeză de tip capilar. Pentru cercetări au fost aleşi: fosfinat de sodiu monohidratat ($NaPH_2O_2 \cdot H_2O$; $\overset{1}{P}$) fosfonat de sodiu (Na_2PHO_3; $\overset{3}{P}$), dihidrogenortofosfat (NaH_2PO_4; $\overset{5}{P}$ sau P_1), pirofosfat tetrasodic ($Na_4P_2O_7$; P_2), trifosfat pentasodic ($Na_5P_3O_{10}$; P_3), ciclotrifosfat trisodic ($Na_3P_3O_9$; P_3m) şi ciclotetrafosfat tetrasodic ($Na_4P_4O_{12}$; P_4m). Separarea celor şapte oxoacizi s-a efectuat la *p*H = 5,5, folosind drept electrolit iniţial un amestec format din 0,01 mol dm^{-3} acid clorhidric, histidină şi 0,1% triton X-100,iar ca electrolit final 0,01 mol. dm^{-3} acid hexanoic. Din izotacoferograma oxoacizilor studiaţi rezultă că ordinea valorilor PU este $P_{3m} < P_{4m} < P_3 < P_2 < \overset{1}{P} < \overset{3}{P} < P_1$, ceea ce arată că mobilitatea electroforetică a fosfaţilor în lanţ creşte cu creşterea numărului de atomi de fosfor, cea a ionului de fosfat ciclic descreşte cu creşterea numărului de atomi de fosfor şi cea a oxoanionilor inferiori de fosfor, cu diferite numere de oxidare, descreşte cu creşterea numărului de oxidare. Toţi coeficienţii de variaţie a valorii PU au fost mai mici decît 3%, iar cei ai lungimii zonei au fost mai mici decît 2%, cu excepţia pentru P_3. Din curbele de calibrare pentru cele şapte varietăţi de oxoacizi ai fosforului rezultă o relaţie liniară pentru domeniul 0,5—3,5 μg de săruri de sodiu ale oxoacizilor de fosfor. În cazul unui singur oxoacid de fosfor, relaţia liniară se obţine într-un domeniu mai mare de cantitate de oxoacizi de fosfor (0,5—30,0 μg).

YAGI, T., KOJIMA, K., NARIAI, H. şi MOTOOKA, I., Bull. Chem.Soc. Jpn., 55, nr. 6, iun. 1982, p. 1831—1833.

E.B.

Metode moderne ale cromatografiei lichide planare. În anii din urmă au fost elaborate cîteva noi tehnici de cromatografie lichidă instrumentală planară, în scopul unei mai bune valorificări a avantajelor cromatografiei în strat, clasice. Asemenea tehnici sînt următoarele: cromatografie în strat programată cu desfăşurare multiplă, cromatografia în strat de înaltă performanţă, care utilizează straturi omogene, cu granule fine de sorbent, şi cromatografia în strat cu suprapresiune. Cea mai modernă tehnică cromatografică lichidă planară este cromatografia în strat cu suprapresiune, care întruneşte avantajele tehnicilor cromatografice de lichid cunoscute pînă acum şi se pretează la o separare mai eficace ca pînă acum a diferitelor grupe de compuşi.

TYIHÁK, E., Magy. Kém. Lapja, 37, nr. 7, iul. 1982, p. 289—298.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Site moleculare cu conţinut ridicat de silicat. Zeoliţii cu un mare conţinut de silicat reprezintă o completare a spectrului de materiale alumosilicatice şi pur silicatice. Astfel, se dispune de o nouă formă cristalină a SiO_2, care deschide noi posibilităţi de utilizare pentru sitele moleculare anorganice sintetice, pe baza structurii şi a caracteristicilor chimice superficiale. Exemplele de utilizare multilaterală pentru zeoliţii ZSM-5 în cadrul procedeelor catalitice explică importanţa crescîndă a catalizatorilor pe bază de site moleculare zeolitice cu un mare conţinut de silicat la mărirea eficacităţii unor procedee cunoscute de migrare a materiei şi duc la concluzia finală că adaosul de zeoliţi ZSM-5 la sisteme de catalizatori cunoscute lasă să se întrevadă, pentru toate reacţiile catalitice de transformare a substanţelor care au loc prin mecanisme catalizate de acizi, importante îmbunătăţiri în ceea ce priveşte viteza de reacţie şi selectivitatea. Zeoliţii cu conţinut mare de silicat vor avea o contribuţie însemnată la aprovizionare cu energie în următoarele decenii, sub formă de catalizatori la transformarea cărbunelui în purtători de energie şi chimicale.

JANOWSKI, F. şi BERGK, K.-H., Z. Chem., 22, nr. 8, aug. 1982, p. 277—288.

A.W.

Studii din domeniul complecşilor peptidelor metalelor tranziţionale, 7. Studiul complecşilor dipeptidelor de Cu (II) cu conţinut de histidină. Autorii au examinat complecşii a trei dipeptide de cupru (II) cu conţinut de histidină (L-carnozină, L-histidilglicină şi glicil-L-histidină), prin metode *p*H-metrică, spectrofotometrică şi, parţial, RMP, respectiv calorimetrică. Ei au stabilit că, în cazul L-carnozinei şi al L-histidilglicinei, se formează complexul dimer $Cu_2A_2H_{-2}$, în care cîte un ion de Cu(II) este coordinat în gen de glicilglicină, iar în al patrulea punct de coordinaţie, atomul de azot imidazol-N3 formează o punte între cei doi ioni de Cu(II). Autorii au arătat că excesul de L-histidilglicină suprimă deprotonizarea legăturii peptidice NH şi se formează complexul CuA_2 cu o coordinaţie gen histidină. Ei au constatat că coordinaţia prin peptida-N are loc cu cea mai mare uşurinţă în cazul glicilhistidinei. Complecşii cu liganzi micşti ai L-carnozinei cu 2,2'-dipiridil sau L-histidină au fost de asemenea studiaţi. S-a tras concluzia că prezenţa liganzilor B poate suprima şi ea formarea de $Cu_2A_2H_{-2}$.

SÓVÁGÓ, I., FARKAS, E. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat 88, nr. 6, iun. 1982, p. 279—285.

A.W.

Hidroliza hidridopirolil-1-boraţilor. Hidroliza hidridopirolil-1-boraţilor, ($[BH_n(NC_4H_4)_{4-n}]^-$, unde $n = 1, 2, 3$), începînd din domeniul slab acid, poate fi tratată din punct de vedere cinetic ca un proces într-o singură treaptă. În domeniu mai puternic acid, hidroliza are loc în trepte, produsele intermediare formate în reacţia de hidroliză (boranii: $BH_2(NC_4H_4)$ şi $BH(NC_4H_4)_2$ şi compuşii de bor cationici: $[HB(NC_4H_5)(H_2O)_2]^+$ sau $[B(NC_4H_5)(OH)_2]^+$ hidrolizînd mai încet decît anionul borat. Hidroliza hidridopirolil-1-boraţilor în domeniu neutru şi slab alcalin este o reacţie generală catalizată de acizi (mecanism A-S_E2), care, în domeniu puternic alcalin, trece într-o reacţie specială, catalizată de ioni de hidrogen (mecanism A-1), deoarece produsul intermediar protonat se poate transforma din nou, sub acţiunea ionilor OH^-, în boratul iniţial. Hidroliza are loc, probabil, prin intermediul produsului protonat la atomul de N al grupei pirolil. În apa grea, paralel cu hidroliza, pot avea loc şi reacţii de schimb de hidrogen la grupele pirolil C_α-H şi C_β-H. La hidroliza anionului $[BH_3(NC_4H_4)]^-$, produsul intermediar probabil, se poate transforma parţial din nou în boratul iniţial şi în domeniu acid sau neutru.

EMRI, J. şi GYÖRI, B., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 7, iul. 1982, p. 321—327.

A.W.

BrO_2 ca un intermediar în reacţia Belousov-Jabotinski. S-a constatat că BrO_2 este un intermediar în sistemul oscilator, precum şi în seria de reacţii anorganice (reacţia dintre $HBrO_3$ şi bromat, reacţia dintre Ce^{3+} şi bromat). Se modelează cinetica acestor reacţii incluzînd echilibrul BrO_2/Br_2O_4. Rezultatele teoretice concordă bine cu experimentele autorilor. În afară de aceasta, s-a făcut şi o încercare de a detecta Br_2 ca un intermediar în sistemul oscilator. S-a tras concluzia că oscilaţiile de Br_2 nu pot fi detectate spectroscopic în sistemul catalizat de ceriu.

FÖSTERLING, H. D., LAMBERZ, H. J., SCHREIBER, H. şi ZITTLAU, W., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **110**, nr. 3, 1982, p. 251—260.

A.W.

Despre perioada preoscilatorie a reacţiei Belousov-Jabotinski. Determinînd valori de $[BrAM]_{cru}$ (AM = acid malonic, cru = crucial), în sistemul AM — BrO_3^- — — Mn^{2+} — HNO_3 (5,0 moli/dm³ al lui Belousov-Jabotinski pentru a lămuri dacă numai singur BrAM este răspunzător pentru pornirea oscilaţiilor sau dacă şi alte produse organice intermediare au un rol important, s-a studiat influenţa BrAM adăugat asupra perioadei preoscilatorii. Adăugarea de BrAM la amestecul de reacţie scurtează perioada preoscilatorie, dar oscilaţiile nu pornesc dacă $[BrAM]_{adaugat}$ este egal cu $[BrAM]_{cru}$. Totuşi, perioada preoscilatorie dispare întotdeauna cînd amestecul de reacţie conţine aproximativ 10^{-3} mol/dm³ acid glioxilic sau acid oxalic alături de concentraţia BrAM crucială. Elaborînd o metodă analitică, s-a determinat acidul glioxilic în timpul perioadei preoscilatorii a sistemului de reacţie AM — BrO_3^- — — Mn^{2+} — HNO_3 (5,0 mol/dm³).

BURGER, M. şi RÁCZ, K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**, nr. 3, 1982, p. 315—326.

A.W.

Obţinerea electrochimică a unor pelicule de telur. S-au cercetat parametrii procesului de depunere electrochimică a telurului din soluţii alcaline de K_2TeO_3 pe suporţi metalici, în vederea obţinerii unor pelicule de telur cu proprietăţi anticorosive. Regimul optim de lucru, prin care se asigură obţinerea unor pelicule aderente, de bună calitate, este următorul: TeO_2 în electrolit — 160 g/l; adaos de KOH — pînă la $pH = 8-9$; densitatea de curent 15— — 100 A/dm²; temperatura 20—30°C; anozi — insolubili.

LOMAKINA, T. P., DEAKOVA, A. P., şi HARIN A. N., Izv. Vissih Ucebn, Zavad., Him. i Him. Tehnol, **25**, nr. 8, aug. 1982, p. 1023.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Creşterea peliculelor epitaxiale de Cd_xHg_{1-x} Te din soluţii mercurice de Cd şi Te. Peliculele epitaxiale de Cd_xHg_{1-x} Te pe suport de CdTe se pot obţine prin metoda epitaxiei lichide din soluţii mercurice. La un grad mare de suprarăcire a soluţiilor, suprarăcirea în zona frontului de cristalizare poate fi prevenită prin aplicarea unui gradient termic de peste 8°C/cm. S-a stabilit că variaţia compoziţiei peliculelor este condiţionată în cea mai mare măsură de procesele de difuzie.

DUB, I. A., IVANOV-OMSKI, V. I. şi OGORODNIKOV, V. K., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 8, aug. 1982, p. 1271—1274

G.G.

Obţinerea şi proprietăţile monocristalelor unor halogenuri de indiu, taliu şi cesiu cu conţinut de cadmiu. Au fost obţinute, prin sinteză elementară, din elemente de înaltă puritate, monocristalele următorilor compuşi: $TlCdI_3$, Tl_4CdI_6, In_4CdI_6, $CsCdCl_3$, $CsCdBr_4$ şi Cs_nCdI_4. Au fost determinate microduritatea, greutatea specifică şi conductibilitatea electrică a noilor compuşi, s-au obţinut spectrele caracteristice ale acestora şi s-au calculat valorile componentelor covalente ale legăturilor chimice (căldurile de atomizare).

ORINCEAI, A. V., LAZAREV, V. B., PEREŞ, E. I., ş.a., Izv. Akad., Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 8, aug. 1982, p. 1281—1287.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Influenţele agenţilor de chelatare asupra preparării benzendiolilor prin oxidarea fenolului cu acid peracetic. La prepararea industrială a benzendiolilor prin oxidarea fenolului cu acid peracetic, metodele de preparare a acidului peracetic influenţează sensibil randamentele în benzendioli. Pentru a suprima reacţii nedorite, ca, de exemplu, oxidarea în continuare a benzendiolilor, au fost testaţi diferiţi aditivi: acizi (acid sulfuric, acid fosforic, acizi fosforici condensaţi, acid fluorhidric, răşini schimbătoare de ioni de tip acid sulfonic), stabilizatori pentru peroxizi (2,6-bis(hidroximetil) piridină, 8-chinilină şi dioctildihidrogendifosfat), agenţi de chelatare (iminodiacetat, nitrilotriacetat, etilendiaminotetraacetat, citrat şi tartrat), benzenpolioli vicinali (1, 2-benzendiol şi 1, 2, 3-benzentriol). În articol se descrie influenţa atît a unor aditivi, cît şi a unor ioni de metale tranziţionale asupra randamentelor în benzendioli preparaţi prin oxidarea fenolilor. S-a constatat comportarea excelentă a fosfaţilor condensaţi ca aditivi. Astfel, în prezenţă de $2{,}0-10^{-7}$ mol de difosfat de potasiu, 9,6 mmol (47%) 1, 2-benzendiol şi 6,6 mmol (31%) 1,4-benzendiol, în timp ce în absenţă de aditiv, randamentele obţinute au fost 1,2 mmol (5,8%) şi, respectiv 1,6 mmol (7,6%). Ca aditivi buni s-au comportat şi agenţii de chelatare ca etilendiaminotetraacetat şi dietilendiaminopentaacetat, precum şi derivaţi ai acidului fosforic monomer şi 1, 2, 3-benzentriolul. La testarea influenţei unor săruri de metale tranziţionale asupra oxidării, s-a constatat că adăugarea de săruri de fier (II) şi cobalt (II) măreşte randamentul în 1,2-benzendiol şi are un slab efect asupra randamentului în 1,4-benzendiol. Sărurile de crom (III), mangan (II), nichel (II) şi zinc influenţează în măsură redusă randamentele în ambii benzendioli. Se conclude că urmele de ioni de metal, în special de fier şi de cobalt prezenţi în sistem catalizează oxidarea în continuare a benzendiolilor formaţi. Aditivii, mascînd ionii de metal, măresc în consecinţă randamentele în benzendioli.

TSUCHIYA, T., IKEHIRA, K. şi IMAMURA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 6, iun. 1982, p. 1926—1930.

E.B.

Sinteza unor compuşi fosfonitrilici ciclici. 2. Reacţia hexaclorciclofosfazenei $(NPCl_2)_3$ cu cetone 4-hidroxi- şi 2,4-dihidroxi-substituite. Recent, autorii articolului au evaluat posibilitatea de a folosi reactanţi bi- sau multifuncţionali în reacţia de substituţie cu hexaclorciclofosfazena. În aceste molecule, numai una din grupele

reactive manifestă caracter nucleofil pentru a ataca legătura P-Cl din hexaclorciclofosfazena; a doua funcţiune deşi reactivă, este complet inertă faţă de inelul ciclofosfazenei şi este introdusă în trimerii substituiţi fără modificare. Aceasta permite sinteza unor trimeri conţinînd grupe reactive libere. În articolul de faţă se prezintă sinteza unor noi ciclofosfazene, anume hexakis (4-acilfenoxi)- şi hexakis (4-acil -3-hidroxifenoxi)-ciclofosfazene, prin reacţia dintre cetone aromatice 4-hidroxi- şi 2,4-dihidroxi-substituite, în prezenţă de $KHCO_3$. Produsele sintetizate au fost caracterizate prin C, H, N, analiza elementară şi spectroscopie în IR, ^1H şi ^{31}P-RMN. Datele caracteristice obţinute arată că numai grupa hidroxil în poziţia para faţă de grupa carbonil atacă legătura P-Cl din $(NPCl_2)_3$, chiar dacă sînt prezente două grupe OH în cetonă, a doua grupă, vecină grupei carbonil, nu participă la reacţie. Atît împiedicarea sterică cît şi inactivarea parţială a celei de a doua grupe OH, datorită unei legături de hidrogen intramoleculare cu grupa carbonil vecină, au un rol la excluderea acesteia în reacţie. Cercetările au dus la concluzia că grupele carbonil din cetone aromatice pot fi introduse cu uşurinţă în compuşi fosfonitrilici ciclici pentru a conduce la o nouă clasă de trimeri de fosfazenă, care sînt produse de considerabilă importanţă practică, întrunind proprietăţi de retardare a flăcării — legate de natura ciclului P-N — şi caracteristici fotosensibilizante şi fotostabilizante — prin substituenţii carbonilici aromatici.

GLERIA, M., PAOLUCCI, G., MINTO, F. şi LORA, S., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 7—8, iul.-aug. 1982, p. 479—482.

E.B.

Optimizarea condiţiilor de condensare alcalină a *p*-alchilfenolilor cu clorură de benzilidină în prezenţa hidroxidului de potasiu. În procesul de sinteză a unor reactivi de extracţie selectivi, specifici pentru cupru, utilizaţi în decursul ultimilor ani, se foloseşte drept materie primă 2-hidroxi-5-nonilbenzofenona, obţinută prin condensarea alcalină a *p*-alchilfenolilor cu clorura de benzilidină, în prezenţă de KOH. S-a stabilit că selectivitatea procesului de sinteză depinde de concentraţia KOH în soluţie şi creşte proporţional cu mărirea acesteia. Au fost determinate condiţiile optime ale sintezei, şi anume: concentraţia KOH în soluţia apoasă — circa 30%; raportul molar clorură de benzilidină / *p*-alchilfenol = 1/1; temperatura — 60—70°C. În aceste condiţii, produsul reacţiei conţine circa 60% 2-hidroxi-5-nonilbenzofenonă.

SZYMANOWSKI, J., BLASZCZAK, J., SZEWOZYK, H., şi ATAMANEZUK, B., Przem. Chem., **61**, nr. 5—6, mai-iun. 1982, p. 101—103.

G.G.

Sinteza şi studiul unor noi 17-spirosteroide. Autorii au preparat, prin metode de sinteză parţial noi, numeroase 17-spirosteroide necunoscute pînă acum. Ei au obţinut astfel spiro-oxazolidine, spiră-oxatiazinone, spiro-dioxolani şi spiro-oxatiazolidin-S-oxizi cu substituenţi diferiţi atît în scheletul steroidic, cît şi în spiroheterociclu. Autorii au elucidat structura şi stereochimia acestor structuri. La unii compuşi au fost observate efecte antiandrogenice, gestagenice, respectiv aldosteron-antagonistice.

TOLDY, L., SÓLYOM, S. şi SZILÁGYI, G., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 7, iul. 1982, p. 299—309.

A.W.

Chimia lofexidinei. Dintre imidazolidine 2-substituite active biologic, s-au remarcat derivaţii ariloxialchinici. Substituţia în grupa aril cu doi atomi de halogen, de exemplu în poziţiile 2,6 sau 3,4 conduce la compuşi cu activităţi analgesice şi antidepresive. Introducerea unei catene laterale în restul de alchil imprimă compusului o acţiune antihipertensivă. Cea mai puternică acţiune hipotensivă a fost observată la compusul clorhidrat de 2-[1-(2,6-diclorfenoxil)-etil]-2-imidazolină (lofexidină). Este descrisă sinteza, în trei etape, ale acestui compus. Testele fizico-chimice efectuate au confirmat structura lofexidinei. Sînt indicate cele mai importante constante fizice.

BETZING, H. şi BIEDERMANN, J., Arzneim. Forsch./Drug Res., **32**(II) nr. 8a, 1982, p. 916—918.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea relaţiei Maxwell-Stafan la calcularea influenţelor asupra transportului de masă la reacţiile complexe catalizate eterogen. Descrierea exactă a difuziunii în sisteme multicomponente este dată de relaţia Maxwell-Stafan. În articol este dedus un model matematic de transport pentru sisteme multicomponente la desfăşurarea unor reacţii complexe pentru cazul izoterm şi neizoterm. Acest model a fost aplicat pentru sistemul de reformare. Întrucît obţinerea unor soluţii exacte la calcularea difuziunii componentelor în granula de catalizator este foarte laborioasă şi necesită timp, pentru simplificare s-a recurs la legea lui Fick. Au fost deferminate profilele de concentraţii în granula de catalizator folosind atît legea lui Fick cît şi diferite metode de calcularea coeficienţilor de difuziune efecfivă. Rezultatele obţinute sînt discutate.

MAIXUAN KY, SALZER, CH. şi SCHREIER, M., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 9, sept. 1982, p. 450—453.

E.B.

Separarea gazelor prin membrane. Utilizarea sistemelor de separare a gazelor prin membrane oferă o alternativă economică şi cu performanţe bune faţă de sistemele convenţionale. Mecanismul de separare a gazelor este independent de configuraţia membranei şi este bazat pe principiul că unele gaze permează mult mai rapid decît altele. Diferenţa de viteză este datorată unei combinaţii între diferenţa de solubilitate şi difuziune. Eficienţa separării printr-o membrană dată, în cazul unui amestec binar, depinde, în principal, de compoziţia gazului de raportul dintre presiunea gazului la alimentare şi a gazului care permează şi de factorul de separare dintre cele două componente. Din punctul de vedere al economicităţii unui astfel de sistem de separare, cei mai importanţi factori sînt presiunea de alimentare sau a permeantului şi suprafaţa membranei. Printre aplicaţiile în instalaţii comerciale sau pilot sînt incluse: separarea gazelor acide din gaze naturale, (CO_2 şi H_2S separate din gaz metan prin membrane din acetat de celuloză, recuperarea hidrogenului din gazele evacuate în procesele de rafinare a petrolului şi de la fabricarea amoniacului şi metanolului, deshidratarea hidrocarburilor gazoase etc.

SCHELL, W. J. şi HOUSTON, C. D., Hydroc. Process., **61**, nr. 9, sept. 1982, p. 249—252.

T.S.

Determinarea numărului de etape teoretice, respectiv numărului de unităţi de transfer la reactoare cu contracurent lichid-lichid, pe bază de experimente simple de laborator. Pentru determinarea numărului de etape teoretice, respectiv al numărului de unităţi de transfer la extractoare sînt aplicate procedee grafice şi numerice, care presupun, însă, cunoaşterea echilibrului de faze. În special la sisteme multicomponente, această determinare este laborioasă şi complicată. În articol se prezintă o metodă care nu necesită cunoaşterea echilibrului de faze. Ea este bazată pe determinarea experimentală aproximativă a numărului necesar de etape prin cercetări simple de laborator şi pe un procedeu de corectare, şi permite stabilirea exactă a numărului de etape efectiv necesare, respectiv a numărului de unităţi de transfer. Metoda poate fi aplicată şi la sisteme multicomponente. Ea a fost testată la cercetarea unui proces de extracţie în contracurent în vederea purificării acetatului de etil brut cu apă, fiind vorba, între altele, de determinarea cheltuielii necesare pentru separarea componentelor secundare: acetaldehidă, acid acetic şi dietilacetalul acetaldehidei.

GÖTZ, R. şi OLIAS, H., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 9, sept. 1982, p. 453—456.

E.B.

Modelarea unității de reactor a uzinei de cracare catalitică fluidă. Deși utilizarea cracării catalitice fluide este abordată de numeroase publicații din literatura de specialitate, au mai rămas numeroase probleme esențiale, care așteaptă să fie rezolvate. După o scurtă trecere în revistă a principalelor caracteristici ale tehnologiei, articolul tratează metodele folosite pentru descrierea unității de reactor și prezintă utilizările ei. Prin dezvoltarea metodelor de calcul din literatură, autorii au elaborat și un algoritm de simulare amănunțit, dar propun un model indicat pentru calculele practice de conversie bazat pe modificarea și completarea relației Wollaston.

TORMA, Á., FONYÓ, ZS. și RÉV, E., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 8, iul. 1982, p. 366—373.

A.W.

Funcționarea hidrodinamică a aparatelor cu umplutură mobilă pentru captarea prafului. S-au determinat principalele caracteristici hidrodinamice ale unor aparate de un tip nou pentru captarea prafurilor industriale, prevăzute cu o umplutură mobilă din bile de cauciuc poros, cu diametrul de 40 mm și greutatea specifică de 650 kg/m^3. Se prezintă schema unui desprăfuitor cu umplutură mobilă și se analizează regimul de funcționare a aparatului. Se arată că noile aparate de desprăfuire se pot utiliza într-un domeniu larg, fiind caracterizate printr-o eficiență mărită, care permite utilizarea lor în cazul unor gaze deosebit de impurificate.

SARÎGHIN, M. P. și BALABEKOV, O. S., Izv. Vîșih Ucebn, Zavad., Him. i Him. Tehnol, **25**, nr. 8, aug. 1982, p. 1012—1015.

G.G.

Model de simulare a unei unități de purificare a polimerilor de impurități volatile, cu ajutorul solvenților. O metodă eficace pentru ușurarea îndepărtării unor impurități volatile dintr-o matrice polimerică constă în adăugarea unui component care este un solvent al polimerului examinat. Acesta difuzează rapid în interiorul matricei polimerice, ușurînd astfel îndepărtarea impurității. În articol se prezintă metodologia pentru proiectarea unei instalații de purificare a polimerilor în vederea stabilirii condițiilor optime în care să se efectueze operațiile. A fost formulat un model matematic ce descrie transportul diferitor compuși în interiorul matricei polimerice. Au fost evaluați parametrii și confruntați cu datele experimentale obținute în laborator. La determinarea parametrilor s-a ținut seamă de caracteristicile fluodinamice ale amestecului de gaz și solid, precum și de teoriile difuziunii moleculare. Prin aplicarea modelului obținut a fost posibilă simularea comportării unei instalații, la scară pilot, de purificarea unui elastomer clorurat de tetraclorură de carbon, introducînd doi solvenți diferiți, anume acetona și clorura de metilen.

MORBIDELLI, M., NIEDERJAUFNER, G., SANTAGESARIA, E. și CARRÀ, S., Ing. Chim. Ital., **18**, nr. 7—8, iul.-aug., 1982, p. 45—54.

E.B.

Simularea la calculator a exploatării coloanei de rectificare. Articolul tratează rezolvarea, cu ajutorul calculatorului, a simulării dinamice a rectificării. La baza modelului stă un sistem de ecuații diferențiale stabilit prin admiterea unor anumite condiții simplificatoare pentru funcționarea unei coloane de separare a unui amestec binar. Programul de simulare permite studiul comportării dinamice a unei coloane de rectificare cu parametri aleși la discreție, în cazul modificării parametrilor ei staționari, sub acțiunea unei perturbări, respectiv sub acțiunea încercării de înlăturare a perturbării. În modul acesta, se poate însuși manipularea coloanei de rectificare cu ajutorul calculatorului, fără executarea coloanei, respectiv, se oferă posibilitatea obținerii unor date pentru reglarea „off-line".

KÓCZIÁN, M., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 8, iul. 1982, p. 379—384.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obținerea, pe cale termochimică a hidrogenului prin ciclul magneziu-sulf-iod. Se propune un nou ciclu termochimic, pentru obținerea hidrogenului, folosind magneziu, sulf și iod. Reacțiile ciclului sînt: (1) reacția redox a bioxidului de sulf și iod cu oxid de magneziu, în fază apoasă; (2) hidroliza iodurii de magneziu rezultate în prima reacție; (3) descompunerea termică a sulfatului de magneziu rezultat în prima reacție; (4) descompunerea termică a acidului iodhidric rezultat în a doua reacție. Valabilitatea celor două reacții-cheie, anume reacția redox a SO_2 și I_2 cu MgO, în fază apoasă, și hidroliza MgI_2 (aq), au fost verificate experimental. Conversiile au fost 100% pentru reacția (1), la 70°C, și 95% pentru reacția (2), la 400°C. Pentru ambele reacții, vitezele de reacție au fost suficient de mari. În acest ciclu nu este necesar să se separe soluția cu amestecul de $MgSO_4$ și MgI_2 deoarece HI și SO_3 se dezvoltă separat la diferite temperaturi. (Descompunerea $MgSO_4$ are loc la 1100°C, iar hidroliza MgI_2 (aq) se produce la 400°C.)

MIZUTA, S. și KUMAGAI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 6 iun. 1982, p. 1939—1942.

E.B.

Gaz de sinteză din lignit. Lucrarea prezintă, sintetic, avantajele tehnice și economice ale procesului de gazificare a cărbunelui, prin procedeul Winkler la temperaturi înalte (HTW). Exemplificările sînt făcute pe baza rezultatelor obținute pe o instalație pilot. Capacitatea de prelucrare este de 3300 t de lignit uscat în 8000 ore. Operarea la presiune ridicată a condus la o creștere semnificativă a eficienței procesului HTW de cea realizată, la presiune atmosferică, în generatorul de gaze Winkler. Producția specifică pe m^{2}h s-a dublat. Viteza de conversie a carbonului a crescut de la 91 la 96%, ca rezultat al temperaturilor ridicate și al reciclării parțiale, în pat fluidizat, a particulelor de praf din produsul gazos, în acest mod obținîndu-se o creștere a randamentului. S-a constatat că distribuția adecvată a oxigenului în zona de gazificare influențează pozitiv calitatea gazului și conținutul de carbon rezidual. În concluzie, autorii menționează că operarea cu succes în instalația pilot HTW a determinat startul pentru construirea primelor instalații comerciale de obținere a gazului de sinteză folosind acest proces.

THEIS, K. A. și NITSCHKE, E., Hydroc. Process., **61**, nr. 9, sept. 1982, p. 233—237.

T.S.

Un nou procedeu continuu pentru obținerea metafosfatului de aluminiu cu puritate de reactiv chimic. A fost pus la punct un nou procedeu de obținere a metafosfatului de aluminiu cu puritate de reactiv, folosind drept materii prime hidroxidul de aluminiu și acidul ortofosforic. Din reacție rezultă o soluție de $Al(H_2PO_4)_3$, care se supune la deshidratare prin pulverizare, într-un curent de aer cald, la 450°C. Produsul deshidratat se calcinează într-un cuptor rotativ, la temperaturi de 500—550°C, timp de o oră, obținîndu-se metafosfatul de aluminiu, $Al(PO_3)_3$. Se descrie schema tehnologică a procesului prin care se asigură obținerea unui produs cu puritate de reactiv chimic.

STARENCENKO, V. G., KOȘCEEV, G. G., KOZELI, V. E., ș.a., Him. Prom., nr. 9, sept. 1982, p. 545—546.

G.G.

Materiile prime fosforoase — o sursă potențială de energie. Se prezintă principalele tehnologii utilizate pe plan mondial în vederea extragerii uraniului din materiile prime fosforoase, utilizate în industria îngrășămintelor chimice. Uraniul se poate separa prin procedee chimice sau fizico-chimice, rolul principal revenindu-le procedeelor bazate pe extracție. Se descriu cîteva tehnologii moderne de extracție și se subliniază avantajele pe care le prezintă procedeele de valorificare a uraniului din acidul fosforic de extracție.

NADVORNIK, R., LIPTAKOVA, V., BARAN, V. și TEREN, J., Chem. Prům., **32**, nr. 7, iul. 1982, p. 337—341.

G.G.

Valorificarea chimică a deşeurilor de wolfram. A fost pusă la punct şi aplicată la scară industrială o nouă tehnologie pentru valorificarea deşeurilor cu conţinut de wolfram, de tipul pseudoaliajului WM-20, care conţine 80% W şi 20% Cu. Deşeurile provenite din prelucrarea mecanică (în special — prin tăiere sau strunjire) a materialului cu wolfram, sînt purificate prin spălare şi decapare cu soluţii alcaline sau amoniacale, detergenţi, acizi, solvenţi, etc., în funcţie de natura impurităţilor, iar apoi sînt tratate cu o soluţie 40% HNO_3 cu un adaos de uree, la temperatură de circa 90° C. Cuprul se solubilizează sub formă de azotat de cupru, iar pulberea de wolfram rămasă se separă prin filtrare de soluţie, se spală pînă la neutralizare şi se usucă. Procedeul de valorificare este simplu şi economic.

WOLSKI, T., Przem. Chem., **61**, nr. 5—6, mai-iun. 1982, p. 128—130.

G.G.

Cercetarea procesului de obţinere a polifosfatului de amoniu granulat. Se prezintă date experimentale privind amonizarea în condiţii industriale a acidului polifosforic de extracţie. Procesul se efectuează la *p*H = 2,0—4,4 şi topitura formată, avînd temperatura de 170—180°C, se introduce pentru neutralizare suplimentară (*p*H = 4,5—5,1) într-un neutralizator-granulator. S-a stabilit că prin aplicarea tehnologiei arătate, concomitent cu creşterea valorii *p*H-ului produselor de neutralizare ale acidului polifosforic, are loc o creştere a gradului de retrogradare a formelor de P_2O_5 hidrosolubil şi asimilabil. Şarjele obţinute din granulator se pot clasifica la cald, avînd temperaturi pînă la 57°C. Compoziţia produsului finit este: P_2O_5 total — 58—59%; P_2O_5 asimilabil — 57—58%; N — 12—13%. Se dă schema pe aparate a fluxului tehnologic aplicate.

JDANOV, I. F., GAVRILOV, N. B., MOROZOVA, A. T., ş.a., Him. Prom., nr. 9, sept. 1982, p. 539—541.

G.G

Descompunerea termochimică a fosfogipsului din fosforite cu obţinere de SO_2 şi CaO. Se prezintă rezultatele experimentărilor industriale în vederea valorificării fosfogipsului pe linia producerii acidului sulfuric. Experimentările s-au efectuat folosind fosfogipsul rezultat din atacul cu H_2SO_4 a fosforitelor din Africa de Nord şi fosfogipsul provenit din descompunerea apatitelor. S-a stabilit că diferenţele dintre caracteristicile fizico-chimice ale materialelor prelucrate impun stabilirea unor regimuri tehnologice de valorificare adecvate pentru fiecare caz în parte. Regimul optim de descompunere în strat fluidizat pentru fosfogipsul din fosforite este următorul: temperatura de descompunere — 1120°C; excesul de aer — 0,85; încărcarea specifică în fosfogips — 1280 — 1320 kg/m².oră. Rezultă gaze cu un conţinut de 7—9% SO_2 şi fosfovar cu 67—69% CaO, la un randament de descompunere de 96—97%.

BORISOV, V. M., VIDENOV, N. B., SOLODEANKINA, N. L, ş. a., Him. Prom., nr. 9, sep. 1982, p. 541—542.

G.G

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cercetarea procesului de producere a ftaleinelor folosind metodele planificării matematice. S-a cercetat variaţia randamentului de obţinere a produselor principale rezultate în procesul de condensare a anhidridei ftalice cu fenolul şi 2,5-xilenolul în funcţie de cantităţile de benzen (cu rol de solvent) şi acizi minerali (acid sulfuric sau fosforic) prezente în mediul de reacţie. Au fost elaborate modelele matematice ale sintezelor cercetate, în care eroarea medie este de 1,6% pentru fenolftaleină şi de 5,0% pentru *p*-xilenolftaleină. Au fost stabilite condiţiile tehnologice de sinteză care asigură un randament de minimum 50%, pentru fenolftaleină şi de circa 90% pentru *p*-xilenolftaleină.

JACZEWSKI, Z., KARAMINSKI, W., KASPRZYK, J., şi ATAMANCZUK, B., Przem. Chem., **61**, nr. 5—6, mai-iun., 1982, p. 93—95.

G.G.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa suportului cît şi a altor factori asupra duratei de uscare a straturilor de vopsea. Ca suprafeţe instabile din punct de vedere termodinamic, cele mai multe metale uzuale trebuie protejate, mai ales cînd trebuie să se ţină seamă de influenţele climaterice. De altfel, şi energia liberă a suportului metalic influenţează apreciabil reacţia de uscare a peliculei de lac. În afară de tipul suportului, influenţe relativ mari mai manifestă pigmentarea, mediul înconjurător (temperatura şi umiditatea) grosimea peliculei şi procedeul de aplicare a lacului. Autorii au cercetat nouă tipuri de materiale în privinţa comportării lor la uscare la aer. Ca suporturi au fost folosite tablă de oţel şi sticlă. Temperatura a fost 25 ± 2°C, iar umiditatea relativă a aerului, a fost de 45 ± 55%, în condiţii normale de ventilaţie. În alt caz, s-a lucrat la 35 ± 0,5°C şi 50 ± 2,5 umiditate relativă a aerului. Un sistem de testare a permis urmărirea procesului de uscare la trei viteze diferite. S-a putut constata influenţa predominantă a grosimii stratului asupra duratei de uscare. De asemenea s-a constatat că peliculele uscate de lacuri se fac mai repede pe oţel decît pe sticlă. Reproductibilitatea rezultatelor presupune că experimentările trebuie efectuate sub un control riguros de temperatură, umiditate atmosferică şi ventilaţie.

RAJU, K. V. S. N. şi YASEEN, M., Farbe Lack, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 718—721.

E.B.

Contribuţie la ipoteza fototropiei litoponilor. În prezent, pentru stabilizarea litoponilor se folosesc cantităţi cu mult mai mari decît în 1926, cînd a fost publicat „procesul cu cobalt". Din cauza acestei realităţi economice era necesară o cunoaştere mai profundă a mecanismului fototropiei în vederea minimalizării adaosului de cobalt şi înlocuirii eventuale a cobaltului cu o altă substanţă adecvată. La fabricarea calcinatului fototrop, se poate realiza calitatea litoponului urmărită fie prin eliminarea prin spălare a sărurilor de zinc de la suprafaţa particulelor, fie prin legarea sărurilor de zinc solubile în apă la suprafaţa particulelor, sub forma unei sări albe, insolubile. Concepţia asupra funcţiunii cobaltului la asigurarea stabilităţii litoponilor faţă de acţiunea luminii ultraviolete — care rezultă din interpretarea generală a legii conservării energiei şi a impulsurilor — se bazează pe teza că, printr-un adaos de cobalt în litoponi în care partea predominantă din atomii de Co ocupă o poziţie de înlocuire, în reţeaua cristalină a sulfurii de zinc se formează centre acceptoare care fac posibil un mecanism de transport al transformării energiei electronilor excitaţi prin lumina ultravioletă în fononi, conform schemei: electron (ZnS) → fonon → electron (Co) → fonon. Stabilitatea la lumină a probelor de litoponi cu adaosuri de diferite metale indică o dependanţă posibilă a capacităţii acestor metale, în ceea ce priveşte transformarea energiei electronilor sulfurii de zinc în fononi, de mărimea raportului m^*/m pe suprafaţa Fermi, unde m reprezintă masa electronului, iar m^* masa medie efectivă a electronului pe suprafaţa Fermi. Cercetările efectuate de autor, precum şi alte studii au arătat că înlocuirea cobaltului cu un alt metal, avînd aceleaşi funcţiuni, nu este încă posibilă.

STABRYN, J., Farbe Lack, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 734—736.

E.B.

Pigmenţi în acoperiri pentru colectoare solare. 12. Bazele şi aplicaţiile negrului de fum. Între numeroasele probleme parţiale care trebuie rezolvate cu privire la valorificarea optimă a energiei solare prin intermediul colectoarelor sub formă de plăci, în prim plan s-a găsit alegerea absorbitorului, în special în ceea ce priveşte aşa-numita „selectivitate". Gradul de activitate a unui colector este indicat de procentul de energie valorificată din totalul de energie absorbită ţinînd seamă că energia absorbită se micşorează cu partea de energie iradiată de suprafaţa absorbitorului, sub formă de căldură, conform legii T^4 după Stafan-

Bolzmann. Această iradiere poate fi micşorată prin straturi depuse pe suprafaţa absorbitorului şi care acţionează „selectiv". Pentru calcularea gradului de activitate a unor pelicule de lac pigmentate cu negru de fum au fost determinaţi coeficienţii de absorbţie şi coeficienţii de emisie în dependenţă de concentraţia pigmentului şi grosimea stratului. Suportul a fost din tablă de aluminiu (de tip Evidal). Drept concentraţie optimă de pigment se recomandă 2%, în raport cu liantul folosit. O grosime optimă de strat nu există pentru un grad optim de activitate, ţinînd seamă de temperaturile diferite ale mediului înconjurător. Pentru parametrii experimentali aleşi, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu o grosime de strat de circa 8 μm.

EISENMENGER, E., FERCH, H., HEIL, K. şi SCHÄFER, H., Farbe Lack, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 731—734.

E.B.

COROZIUNE

Alegerea şi utilizarea optimă a materialelor pentru protecţia temporară contra coroziunii. Pornind de la stadiul standardelor şi normelor din R.D.G. privind protecţia temporară contra coroziunii, se prezintă posibilităţi pentru unificarea, precizarea şi simplificarea alegerii protecţiei anticorosive pe baza noii indicaţii a Centralei de Protecţie Anticorozivă (R.D.G.) 30—81. Această indicaţie include cunoştinţele cele mai avansate la ora actuală privind utilizarea protecţiei temporare contra coroziunii cu posibilitatea introducerii unei metode de alegere asistate de calculator, pe baza unui algoritm elaborat recent. Indicaţia poate constitui o contribuţie la unificarea numeroaselor standarde din diverse domenii de specialitate.

BAUMANN, K. şi EIBISCH, W., Korrosion, **13**, nr. 4, 1982, p. 187—191.

A.W.

Starea cunoştinţelor şi aspecte privind "Pulse-plating"-ul. Articolul informează asupra unui domeniu special al galvanotehnicii, cunoscut în cercurile de specialitate sub denumirea de „Pulse-plating" (P. p.) (= placare prin impulsuri). Procedeul se serveşte de influenţarea procesului de galvanizare prin diferite forme ale curentului, respectiv impulsuri de curent pentru controlul proprietăţilor stratului obţinut şi pentru mărirea intensităţii procesului. Pe baza unui studiu de literatură se prezintă stadiul actual ai cercetărilor privind P. p. pentru procedeele de depunere galvanică uzuale (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, aliaje de Au) şi pentru oxidarea anodică a aluminiului. Concluziile deduse de aici se referă în cea mai mare parte la tehnica aplicativă. În anexa articolului se dă o matrice conţinînd evaluarea unor parametri de proces şi caracteristici mai importante ale straturilor depuse galvanic, care permite o orientare privind utilizarea raţională a efectelor de P. p.

ASSMANN, K., BURKHARDT, W. şi OSSWALD, H.-M., Korrosion, **13**, nr. 4, 1982, p. 177—186.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Calcule modelare cu privire la exploziile de nori liberi de gaze conţinînd amestecuri de hidrocarbură / aer. Totdeauna trebuie evaluat potenţialul de pericol care există la explozia unui nor liber format din aer şi hidrocarburi în formă de gaze. Pentru aceasta se calculează undele de presiune cauzate de explozie, în cazul unor nori idealizaţi de gaze. Ca hidrocarburi interesează în cazul de faţă metanul şi gaze similare. S-a considerat că exploziile se desfăşoară sub formă de deflagraţii. O deflagraţie, este caracterizată de frontul de flacără ce străbate amestecul de gaze combustibil. Descrierea matematică a deflagraţiilor se face prin principiile de conservare a dinamicii gazelor, care trebuie să fie specificate prin condiţii pentru frontul de presiune şi frontul de flacără, precum şi prin condiţii de start. Procedurile de calcul prezentate permit descrierea exploziilor accelerate continuu sau discontinuu, respectiv a deflagraţiilor. Pentru o deplasare a frontului flăcării indicată, respectiv pentru mişcarea unui piston atribuită ca model, se poate calcula cîmpul de flux rezultat, adică unda de compresie. Se pot folosi repartiţiile de presiune, densitate şi viteză corespunzătoare. Aplicarea proceselor de accelerare simulate prin calcul la cazuri reale este posibilă numai în linii mari datorită existenţei unei cantităţi reduse de rezultate experimentale. Exemplele de calcul indicate în articol se referă la deflagraţii foarte puternice, care ar putea fi produse numai de fronturi de flacără foarte accelerate. Asemenea accelerări a frontului flăcării nu se produc în general datorită turbulenţei proprii frontului. Ele pot fi realizate, însă, cînd frontul flăcării interacţionează cu obstacole repartizate pe suprafaţă. Se discută, în final, trecerea de la deflagraţie la detonaţie.

EBERT, F. şi BECKER, TH., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 8, aug. 1982, p. 736—741.

E.B.

DIVERSE

Randamentul de hidrogen molecular ca un criteriu pentru stabilitatea la radiaţii a compuşilor organici. Este binecunoscut faptul că randamentul de hidrogen molecular ca un produs al acţiunii radiaţiilor asupra compuşilor organici, serveşte ca măsură a rezistenţei acestora la radiaţii ionizante sau electromagnetice. Aceeaşi idee a fost transferată în domeniul chimiei atomilor fierbinţi. *n*-Hexan, marcat cu atomi fierbinţi de tritiu, a fost studiat experimental, în fază lichidă şi solidă cu sau fără iodură ($5 \cdot 10^{-3}$M). drept captor de radicali liberi. Scopul principal al lucrării a fost de a demonstra că randamentul de olefine marcate şi nu cel de HT este măsura reală a rezistenţei moleculei de *n*-hexan marcată cu un atom de tritiu. Randamentul de C_2H_3T a fost mic şi a indicat că în regiunea fierbinte de interacţiune dintre atomii de tritiu şi moleculele de *n*-hexan s-a format mai mult de 90% *n*-$C_6H_{13}T$ şi HT. Energia de excitaţie reziduală din moleculele de *n*-hexan-T este mică şi nu poate cauza dezintegrarea acestuia. Randamentul de etilenă marcată este foarte mic şi indică faptul că foarte puţine molecule înalt excitate *n*-C_6H_{13}•T se dezintegrează imediat după formare.

ADNAN, A., KARIM AL-DHAHIR, J. Indian Chem. Soc., **59**, mai 1982, p. 632—634.

T.S.

Reacţiile de disociaţie cele mari importante din punctul de vedere al valorificării chimice a energiei termice. Valorificarea echilibrelor chimice reversibile reprezintă o metodă nouă şi complexă a stocării căldurii. Performanţele posibile sînt foarte promiţătoare, mai ales în cazurile cînd starea de echilibru se realizează după un ciclu de pompă termică periodic. Se ivesc şi numeroase probleme la proiectarea unor sisteme, la care aceste stări de echilibru sînt utilizate pentru stocarea căldurii. Tehnologia necesară punerii în practică nu este însă complet nouă şi faptul acesta va facilita probabil răspîndirea la scară industrială a acestei metode de stocare.

ELBERG, S. şi MATHONNET, P., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 6, iun.1982, p. 268—274.

A.W.

E 1446

Index alfabetic pe autori

A

Ababi, V., *1*, p. 27; *3*, p. 239; *8*, p. 715; *10*, p. 1009
Abrudeanu, M., *11*, p. 1018
Aelenei, N., *10*, p. 917
Andreescu, G., *10*, p. 903
Andrei, C., *4*, p. 317
Angelescu, A., *2*, p. 137
Angelescu, Em., *2*, p. 137
Anghel, G., *10*, p. 903
Anghel, M., *8*, p. 760
Antohe, N., *6*, p. 525
Antonescu, L., *9*, p. 850
Antoniu, A., *7*, p. 677
Apostolescu, M., *12*, p. 1199
Armeanu, V., *3*, p. 267
Atanasiu, F., *10*, p. 923
Avram, R., *8*, p. 760
Avram, T., *3*, p. 229
Avramescu, A., *1*, p. 19
Axente, D., *11*, p. 1018

B

Babeş-Dornea, E., *11*, p. 1060
Badea, L., *3*, p. 249; *5*, p. 469
Badea, T., *4*, p. 333; *5*, p. 479
Bader, B., *7*, p. 605
Baiulescu, E. G., *1*, p. 54
Balaban, C., *8*, p. 750
Balasanian, I. *12*, p. 1118
Balcan, M., *9*, p. 866
Bandi, A., *5*, p. 473
Barbacaru, E., *2*, p. 115
Barbul, M., *3*, p. 213
Băcilă, R., *3*, p. 223
Bădilescu, S., *8*, p. 722
Băloiu, L. M., *11*, p. 1047
Bălăşoiu, M., *5*, p. 447
Bărbatu, Gh. I., *5*, p. 459
Bărbuceanu, F., *1*, p. 50
Bărbulescu, E., *2*, p. 142
Bărbulescu, N., *1*, p. 19
Bâldea, A., *9*, p. 835
Bâzu, C., *7*, p. 650
Beizadea, Gh., *5*, p. 483
Bejan, C., *10*, p. 930
Belcea, I., *5*, p. 469
Belcu, M., *11*, p. 1030
Beldie, C., *10*, p. 917
Bercaru, M. A., *12*, p. 1133
Bîlbă, N., *1*, p. 27; 3, p. 239; *4*, p. 329; *8*, p. 713, *11*, p. 1009
Blejoiu, F., *7*, p. 613
Blidişel, I., *3*, p. 213
Bold, A., *10*, p. 953
Bold, N., *9*, p. 854
Boldijar, A., *5*, p. 440
Bonciocat, N., *4*, p. 367
Borca, S., *4*, p. 367
Borda, M., *4*, p. 367
Bordeianu, R., *7*, p. 654
Bornaz, C., *5*, p. 432
Bosnea, L., *10*, p. 953
Botea, M., *2*, p. 162
Bourceanu, G., *3*, p. 239
Bozeşanu, M., *8*, p. 719
Brad, F., *1*, p. 19
Brînzan, N. G., *8*, p. 736
Brînzoi, V., *4*, p. 333; *5*, p. 479
Budeanu, C., *4*, p. 325; *12*, p. 1099
Budrugeac, P., *5*, p. 495
Bulăceanu, R., *7*, p. 654
Bura, C., *7*, p. 601
Burghelea, Gh., *3*, p. 279; *8*, p. 722; *9*, p. 846: *12*, p. 1106
Butufei, G., *1*, p. 15
Buzaş, A., *8*, p. 710
Buzilă, L., *8*, p. 756

C

Calistru, C., *10*, p. 935; *11*, p. 1023; 12, p. 1118
Calman, E., *7*, p. 650
Capac, D., *12*, p. 1118
Caranfil, Gh., *1*, p. 9
Călin, C., *2*, p. 117
Căluşaru, A., *1*, p. 50
Cărstea, M., *7*, p. 605
Cătuneanu, E., *10*, p. 930
Cîndea, D., *2*, p. 115
Cârloganu, C., *8*, p. 703
Cercasov, C., *10*, p. 962
Chifu, Em., *2*, p. 125
Chiriac, I. C., *12*, p. 1166
Chiriac, M., *11*, p. 1018
Chirilă, T., *3*, p. 217; *9*, p. 820; *11*, p. 1001
Chirtoc, I., *7*, p. 650
Chivulescu, E., *9*, p. 846
Cimpoeru, Cr., *1*, p. 57
Ciocoiu, I., *6*, p. 525
Cioroianu, G., *6*, p. 568
Cioromela, M., *9*, p. 857
Cismaru, D. G., *5*, p. 440
Ciugureanu, C., *4*, p. 325
Colţea, P., *6*, p. 527
Comăniţă, E., *5*, p. 423
Constantinescu, C., *2*, p. 167
Constantinescu, L., *2*, p. 142
Constantinescu, M., *6*, p. 542; *7*, p. 677; *8*, p. 745
Constantinescu, O., *7*,. p. 677
Constantinescu, T., *10*, p. 962
Corduneanu, I., *3*, p. 229
Cornea, F., *10*, p. 962
Cosma, V., *4*, p. 391
Costache, L., *1*, p. 46
Costin, I., *10*, p. 930
Costişor, O., *6*, p. 520
Costov, I., *11*, p. 1047
Covaliu, T., *11*, p. 1042
Creţu, S., *2*, p. 177; *9*, p. 866
Crişan, D., *5*, p. 447; *8*, p. 736
Crişan, M., *5*, p. 447
Cruceanu, M., *8*, p. 732
Csomontanyi, G., *10*, p. 948
Csunderlik, C., *11*, p. 1001
Cucu, V., *8*, p. 776
Culea, M., *2*, p. 162
Curcăneanu, St., *6*, p. 531
Curievici, I., *3*, p. 255; *4*, p. 389
Cutcutache, A., *5*, p. 469; *7*, p. 634

D

Dacin, E., *2*, p. 150
Daneş, F. Em., *4*, p. 337; *9*, p. 840
Daneş, S., *4*, p. 337
Dăneţ, A., *8*, p. 756; *12*, p. 1133
Dăneţ, D., *12*, p. 1099
Deaconescu, I., *1*, p. 15
Dhawan, S. K.., *8*, p. 780
Dincă, M., *6*, p 531
Dobrescu, V., *4*, p. 317
Dolgoplosk, A. B., *9* p. 868
Dorobanţu, M., *8*, p. 736
Drăgan, S., *9*, p. 826; *12*, p. 1140
Drăguşin, E., *7*, p. 605
Drimuş, I., 8, p. 722
Drob, P., *6*, p. 554; *7*, p. 668
Dronca, S., *10*, p. 923
Dumitraşcu, Gh., *5*, p. 462
Dumitrescu, S., *5*, p. 453
Dumitriu, S., *5*, p. 423

E

Ene, N., *10*, p. 926

F

Fazakas, J., *2*, p. 173; *12*, p. 1140
Făgărăşan, C., *8*, p. 710
Fărăianu, C., *2*, p. 162
Fărcăşan, V., *5*, p. 429
Filip, P. *6*, p. 531
Filip, R. I., *10*, p. 944; *12*, p. 1137
Filip, V., *10*, p. 944; *12*, p. 1137
Filipescu, L., *9*, p. 840
Firoiu, C., *8*, p. 745
Florea, S., *5*, p. 429
Florescu, M., *12*, p. 1093
Fontanella, G., *2*, p. 170

G

Gageonea, D., *10*, p. 912
Galasiu, I., *9*, p. 830
Gavăţ, I., *1*, p. 15
Găman, V., *5*, p. 432
Geană, D., *7*, p. 619
Georgescu, C., *10*, p. 903
Georgescu, E., *2*, p. 132; *6*, p. 531
Georgescu, M., *2*, p. 167
Georgescu, V., *11*, p. 1013; *12*, p. 1114
Gheorghe, G., *3*, p. 213
Gheorghe, P., *9*, p. 816
Gheorghişor, M., *7*, p. 601
Gheorghiu, C., *2*, p. 132; *7*, p. 677; *8*, p. 741
Gheorma, G., *2*, p. 167
Goidea, D., *2*, p. 132 ; *10*, p. 903
Goşa, V., *11*, p. 1021
Grapiniuc, L., *12*, p. 1140
Grecu, R., *6*, p. 527
Grigoriu, I., *12*, p. 1118
Guran, C., *8*, p. 741

H

Hagiu, C., *10*, p. 935; *11*, p. 1025
Haiduc, I., *1*, p. 81; *3*, p. 234
Hanţ, S., *7*, p. 625
Henning-Schlosser, L., *3*, p. 223
Herşcovici, J., *7*, p. 650
Hîncu, I., *1*, p. 27
Hodişan, Th., *3*, p. 271; *6*, p. 550; *9*, p. 857; *10*, p. 966
Hopîrtean, E., *3*, p. 275

J

Jianu, D., *12*, p. 1122
Jinescu, Gh., *8*, p. 750
Jinescu, V. V., *1*, p. 70; *7*, p. 671
Jitianu, G., *2*, p. 142

I

Iatan, R., *3*, p. 282; *12*, p. 1143
Ilie, V., *7*, p. 654
Ioachimescu, O., *5*, p. 483
Ióanesi, N., *5*, p. 459
Ionescu, C., *9*, p. 864
Ionescu-Homoriceanu, Ş., *4*, p. 383
Ionescu, M., *7*, p. 605
Ionescu, I. N., *8*, p. 719; *11*, p. 1021
Ionescu, V., *5*, p. 459
Iosif, I., *8*, p. 719
Iovu, M., *7*, p. 601; *9*, p. 811
Isopescu, Al., *2*, p. 157; *11*, p. 1030
Iulian, O., *6*, p. 542; *8*, p. 779
Ivan, E., *5*, p. 440
Ivan, L., *10*, p. 962
Ivan, M., *8*, p. 745
Ivanov, L., *4*, p. 367
Ivănuş, Gh., *1*, p. 11
Ivăşcan, Ş., *10*, p. 944; *12*, p. 1137

K

Kekedy, L., *2*, p. 186; *3*, p. 290

L

Landauer, O, *8*, p. 779
Langfeld, W. H., *2*, p. 115; *10*, p. 912
Leca, A., *1*, p. 31; *5*, p. 488
Leca, M., *1*, p. 31; *5*, p. 488; *6*, p. 568; *8*, p. 764
Leucuţia, C., *2*, p. 182
Lingvai, I., *6*, p. 569
Liteanu, C., *3*, p. 275; *10*, p. 966
Loghin, E., *4*, p. 325
Losonczy, J., *10*, p. 959
Luca, C., *1*, p. 27; *3*, p. 239; *4*, p. 329; *8*, p. 756
Ludoşan, E., *1*, p. 57
Lupu, A., *7*, p. 664; *8*, p. 760; *9*, p. 866
Lupşe, O., *10*, p. 923

M

Madolciu, V., *11*, p. 1013; *12*, p. 1114
Maior, O., *1*, p. 54
Maniu, G., *5*, p. 483
Manoliu, C., *1*, p. 46
Marchidan, I. D., *1*, p. 41

| Marchidan, S. |, 7, p. 661
Marcu, G., 4, p. 374
Maria, Gh., 2, p. 157
Marinescu, G., 9, p. 811
Marinică, G., 7, p. 605
Marinoiu, V., 4, p. 359
Marta, L., 6, p. 537
Martony, L., 4, p. 371
Maşala, F., 12, p. 1106
Mateescu, C., 8, p. 779
Mateescu, G. Al., 3, p. 243
Matei, S., 6, p. 527
Mavrodin-Tărăbîc, M., 5, p. 473
Mărculescu, N., 10, p. 903
Mândru, I., 8, p. 764
Meghea, A., 8, p. 741
Mercea, V., 4, p. 391; 5, p. 435; 11, p. 1018
Mihai, A., 2, p. 117
Mihail, R., 2, p. 157; 7, p. 625
Mihalache, A., 10, p. 926
Mihăilă, G., 8, p. 715; 11, p. 1009
Mihoc, A., 8, p. 722
Milițescu, D., 5, p. 488
Mititelu, M., 8, p. 750
Moga-Gheorghe, S., 1, p. 19; 5, p. 432
Moisa, C., 6, p. 525
Moldovan, Z., 11, p. 1018
Moraru, E., 6, p. 550; 9, p. 857
Moser, V., 8, p. 736
Moţoc, I., 10, p. 920
Muja, I., 3, p. 213; 10, p. 903
Munteanu, M., 9, p. 840
Murgu, L., 7, p. 601
Mureşan, L., 12, p. 1151
Muscea, G., 1, p. 11
Mutihac, L., 2, p. 162

N

Nacu, Al., 6, p. 570
Nacu, D., 6, p. 570
Nan, F., 3, p. 223
Naşcu, C., 4, p. 374
Naşcu, H., 6, p. 550; 10, p. 966
Naum, N., 8, p. 715; 11, p. 1009
Năstasă, V., 6, p. 547
Neda, I., 10, p. 920
Neagoe, S., 9, p. 850
Negoescu, E., 2, p. 162
Nemeş, G., 4, p. 371
Nemţoi, G., 10, p. 917
Niac, G., 6, p. 531; 9, p. 835
Nicola, M., 4, p. 333; 5, p. 479
Nichiforescu, E., 8, p. 776
Nicolescu, V. I., 2, p. 137
Nicolae, G., 12, p. 1140
Nicu, V., 9, p. 826
Niculăescu, A., 2, p. 150
Niculescu-Mizil, E., 4, p. 353
Niculescu, I., 10, p. 930
Nimară, A., 4, p. 371
Nistor, C., 3, p. 248
Niţă, P., 11, p. 1013; 12, p. 1114

O

Oancea, D. 11, p. 1021
Olteanu, M., 10, p. 926
Onaca, I., 5, p. 473
Oniciu, C., 10, p. 968
Oniciu, L., 10, p. 968; 11, p. 1060; 12, p. 1151
Onu, A., 10, p. 917
Onu, P., 1, p. 27; 3, p. 239; 4, p. 329; 8, p. 715; 11, p. 1009
Oprea, C., 1, p. 19
Oprea, M., 7, p. 650

P

Pacular, T., 3, p. 248
Palea, R., 10, p. 912
Palibroda, N., 2, p. 162; 7, p. 650
Pamfil, V., 1, p. 37
Pamula, A., 7, p. 650
Panaitescu, Gh., 5, p. 453; 12, p. 1110
Panovici, A., 10, p. 948
Panovici, I. I., 1, p. 46
Paraira, M., 9, p. 863
Paruta, L., 5, p. 440
Pascu, C., 1, p. 15
Pavel, A., 11, p. 1052
Părăuşanu, V., 8, p. 722; 12, p. 1106
Pătraşcu, M., 6, p. 531
Pepenar, I., 2, p. 170
Perşa, D., 3, p. 271
Perişanu, Ş., 5, p. 432
Petcu, M., 1, p. 19
Peteu, Ş., 3, p. 282
Petrilă, C., 3, p. 255; 12, p. 1125
Petrovici, A., 5, p. 423
Petrovanu, M., 6, p. 525
Pincovschi, E., 7, p. 619; 11, p. 1030
Pîrvulescu, V., 7, p. 613
Policec, S., 6, p. 520
Pop, Ec., 1, p. 11
Pop, F., 10, p. 948
Pop, Gr., 1, p. 11; 8, p. 719
Popa, A., 1, p. 27; 3, p. 239; 4, p. 329
Popa, C., 2, p. 185
Popa, I. V., 2, p. 109; 4, p. 383
Popescu, B., 2, p. 177
Popescu, D., 11, p. 1021
Popescu, G., 2, p. 170; 9, p. 866
Popescu, M., 12, p. 1133
Popescu, R., 10, p. 948
Popoiu, S., 2, p. 132
Popovici, E., 8, p. 732
Popovici, M., 12, p. 1133
Pornealâ, S., 8, p. 770
Prejmereanu, I., 10, p. 902
Princz, Ec., 4, p. 371

R

Radovici, O., 6, p. 554; 7, p. 668
Radu, D., 2, p. 147; 4, p. 343; 8, p. 726
Rădulescu, Al., 5, p. 432
Răileanu, M., 12, p. 1102
Renert, M., 4, p. 379; 6, p. 563
Robu, T., 7, p. 609
Rucinschi, E., 6, p. 525
Russu, J., 6, p. 527
Russu, R., 3, p. 213

S

Saidac, S., 9, p. 816
Sandor, R., 8, p. 710
Sauciuc, A., 6, p. 525
Sauciuc, J., 7, p. 645
Saxena, S. R., 8, p. 780
Sălcianu, E., 7, p. 619
Sălcudeanu, G., 3, p. 223
Săndulescu, D., 10, p. 903
Săvulescu, A., 9, p. 816
Sârbu, C., 3, p. 271; 6, p. 550; 10, p. 966
Sârbu, S., 7, p. 640
Scarlete, M., 6, p. 569
Senceanu, V., 1, p. 64
Shaikh, A. S., 5, p. 423
Sheng Y. Li, 12, p. 1143
Silvestru, C., 1, p. 81
Simionescu, Cr., 2, p. 109; 5, p. 423
Simionescu, E., 4, p. 329
Sitaru, I., 5, p. 495
Sintămarian, A., 1, p. 19
Sîrghie, E., 4, p. 387; 6, p. 547
Sîrghie, I., 4, p. 387; 6, p. 547
Sorescu, Gh., 4, p. 359
Spacu, P., 2, p. 132; 7, p. 677
Stancu, Al., 2, p. 185
Sternberg, S., 3, p. 243; 4, p. 333; 5, p. 479
Stoenescu, C., 2, p. 117
Stoica, L., 7, p. 650; 10, p. 930
Stoica, M., 11, p. 1013; 12, p. 1114
Stoicescu, M., 1, p. 15
Stretcu, M., 6, p. 554; 7, p. 668
Suciu, Gh., 5, p. 462
Surpăţeanu, Gh., 6, p. 525
Szabo, A., 7, p. 613
Szanto, M., 9, p. 840
Szekely, Z., 10, p. 959

Ş

Şerban, Gh., 2, p. 132
Ştefănigă, E., 3, p. 275
Şufană, E., 5, p. 443
Şunel, V., 4, p. 325; 12, p. 1099

T

Tănase, I., 7, p. 661
Tănăsescu, S., 1, p. 41
Tătar-Moisescu, E., 6, p. 542
Tăvală, T. P., 8, p. 736
Teodorescu, M., 9, p. 859
Teodorescu, N., 7, p. 671
Teodorescu, Şt., 2, p. 182
Terzi, M., 9, p. 830; 10, p. 926
Todea, I., 4, p. 347
Tomi, P., 1, p. 11; 10, p. 903
Tomoaia-Cotişel, M., 2, p. 125
Tomniuc, M., 4, p. 389
Totir, N., 7, p. 661
Truşcă, I., 6, p. 542
Tudor, A., 9, p. 854
Tudorache, G., 5, p. 443
Tudorache, N., 1, p. 50
Tudose, R. Z., 3, p. 229; 4, p. 347
Turcu, S., 12, p. 1105

Ţ

Ţuţuianu, S., 11, p. 1035

U

Ungureanu, C., 4, p. 391
Ungureanu, Şt., 3, p. 255; 4, p. 389; 12, p. 1125
Ursea, M. L., 1, p. 54
Ursu, V., 7, p. 609

V

Vancea, M., 6, p. 537
Vartires, I., 7, p. 661
Vasilescu, E., 6, p. 554; 7, p. 668
Vasilescu, M., 7, p. 609
Vasilescu, P., 11, p. 1013; 12, p. 1114
Vinokurov, V., 9, p. 864
Vişan, S., 3, p. 267; 11, p. 1047
Vişinescu, L., 5, p. 483
Vitan, P., 8, p. 760
Vîlceanu, N., 10, p. 920
Vîlceanu, R., 10, p. 920
Vîlcov, I., 11, p. 1013; 12, p. 1114
Vlăduţescu, R., 3, p. 261; 6, p. 558; 11, p. 1039
Vodnár, I., 3, p. 226
Voin, I., 11, p. 1013; 12, p. 1114

Z

Zaharescu, M., 2, p. 142; 5, p. 447; 8, p. 736
Zaharia, E., 10, p. 953
Zaharia, M., 9, p. 816
Zamfirache, R., 2, p. 150
Zălaru, F., 2, p. 132
Zăvoianu, D., 5, p. 432
Zelincu, V., 7, p. 664
Zuca, Ş., 9, p. 830; 10, p. 926
Zugrăvescu, I., 6, p. 525

Index alfabetic pe subiecte

A

Absorbția bioxidului de carbon din gaze, *12*, 1122
Absorbție, spectre de ~ la coloranți monoazoici cationici, *2*, 115
Acetilacetonat de vanadiu, determinarea stărilor de valență ale vanadiului în ~ ,*1*, 50
Acid ascorbic ca reducător la separarea paladiului și a platinei de rodiu, *4*, 374
Acid dipiridildiazocromotropic, sare de sodiu, reactiv pentru determinarea uraniului, *1*, 54
Acid fosforic, amonizarea soluțiilor de ~ , *10*, 935; *11*, 1025
Acid N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic, derivați cu activitate antitumorală *12*, 1099
Acid sulfuric, soluții uzate de ~, dozarea hidrocarburilor aromatice și a acizilor sulfonici, *11*, 1047
Acid *trans*-cinamic, comportare cromatografică, *10*, 962
Aciditatea sitelor cationizate parțial cu metale rare, *1*, 46
4-Aciloximetil-1, 3-dioxolani, metode de sinteză, *3*, 217
Acizi sulfonici, dozare în soluții uzate de acid sulfuric, *11*, 1047
Acumulatoare Pb/H_2SO_4, raportul α/β-PbO_2 în ~, *3*, 243
Adiabatice, reactoare ~ ,modelare matematică, *11*, 1030
Aditivi pentru reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor, *1*, 31
Adsorbanță ridicată, fluorimetria soluțiilor cu ~, *7*, 646
Albitori optici stilbenici, raportul izomerilor *cis-trans* la ~, *10*, 964
Alcalinizarea electrochimică a apelor de zăcământ de țiței, *8*, 745
Alchilamine etoxilate cuaternizate, săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~, *9*, 866
Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți sintetici, *8*, 715; *11*, 1009
Alcool 2-etilhexilic, îndepărtarea din copolimeri, *9*, 826
Alcooli etoxilați — polietilenglicol, coroziunea metalelor în ~, *1*, 57
Aldehide aromatice, separare prin cromatografie pe strat subțire cu fluorescență, *10*, 966
Algoritm de calcul pentru coloane de distilare, *1*, 37
Algoritm pentru elaborarea statistică a normelor de lucru în inginerie tehnologică și proiectare, *1*, 64
Alildimetilamină, sinteză, *10*, 917
Alumină-criolit, studiul proceselor anodice la electroliza topiturilor de ~, *9*, 830
Aluminiu, separare prin extracție, *4*, 387; *6*, 547
Amestecuri binare de hidrocarburi, cracare catalitică, *1*, 11
Amestecuri multicomponente, separare prin cromatografie pe strat subțire, *6*, 550
Amine C_{12}-C_{18}, determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~, *9*, 846
Amine C_{18}, săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~, sinteză și caracterizare, *8*, 722
Aminoacetarilide, studiu farmacodinamic experimental, *7*, 601
Aminoftalocianine, valorificare, *10*, 912
Amonizarea soluțiilor de acid fosforic, *10*, 935; *11*, 1025
Analiza conformațională a 1,3-dioxanilor 5,5 disubstituiți, *9*, 820
Analiza economică a instalațiilor de demineralizare a apei, *3*, 261
Analiza statistică a stabilității electrozilor-membrane lichizi nitrat-selectivi, *3*, 275
Analiza structurală prin spectrometrie de vibrație a 4-aciloximetil-1,3-dioxolanilor, *3*, 217
Analiza tiotriclorurii de fosfor tehnice, *10*, 959
Analiză prin fluorescență a soluțiilor cu absorbanță ridicată, *7*, 645
Ancoraj, calculul sistemelor de ~, al aparatelor de tip coloană, *2*, 182
Anestezici locali pe bază de aminoacetarilide și fenoxiacetarilide, *7*, 601
Antitumorale, substanțe, ~ *1*, 81; *12*, 1099
Aparate de tip coloană, calculul sistemelor de ancoraj, *2*, 182
Apă, demineralizare, aspecte economice, *3*, 261
Apă, difuziune în polietilentereftalat, *3*, 229
Apă cu grad ridicat de mineralizare, tratare, *11*, 1039
Ape minerale carbogazoase, determinarea plumbului în ~, *2*, 173
Ape poluate, flocularea suspensiilor din ~, *8*, 764
Ape reziduale cu conținut de *p*-cloranilină, epurare, *5*, 479
Ape reziduale de la fabricarea stirenului, poluanți organici în ~, *10*, 948
Ape reziduale din industria petrochimică și rafinării, epurare, *4*, 383
Ape reziduale, recuperarea ionilor Fe, Zn și Mn din ~, *10*, 930
Ape reziduale, urmărirea ionilor Ca, K și Na în ~ *12*, 1140
Ape de zăcământ de țiței, alcalinizare electrochimică, *8*, 745
Astralophloxine G, studiul spectrofotometric al reacției taliului cu ~, *2*, 167
Automatizarea proceselor de fracționare, *4*, 359
Azoperoxidici, inițiatori bifuncționali ~, *5*, 423
Azot, oxid de ~, cinetica reducerii cu carbon, *9*, 836

B

Bariu, niobat de ~, proprietăți electrice, *6*, 537
Băi de săruri topite pentru curățirea suprafețelor metalice, *10*, 926
Benzilidenfenilacetonitril, derivați de ~, *5*, 432
2-Benzimidazolacetat de etil, condensare cu compuși carbonilici, *6*, 527
Benzină, determinarea plumbului din ~, *9*, 850
Benzină obținută din metanol, *3*, 213
Benzină, valorificarea superioară prin determinarea lotului economic, *5*, 459
Benzofurobenztiazoli, *5*, 429
Biguanidină, combinații complexe ale molibdenului cu derivați de ~, *8*, 748
Bilanț de energie termică, calcul prin simularea funcționării sistemelor tehnologice chimice, *7*, 634
Bilanț de materiale, optimizare, *3*, 249
Bilanț termic la sisteme cu parametri variabili în timp, modelare, *5*, 469
Biomasă, combustibili din ~, *2*, 109
Bioxid de carbon, absorbție din gaze *12*, 1122
Biscetoeteri, produse de condensare ale 4,4' bis(cloracetil)bifenilului cu fenoli, *9*, 811
4-4'-Bis(cloracetil)bifenil, produse de condensare cu fenoli, *9*, 811
N,N'-Bis-piperazină, complesiden, studiu termogravimetric, *6*, 520
Bloccopolimeri butadienstirenici, caracterizare prin cromatografie de lichide prin penetrație, *7*, 655
Bor, determinare spectrofotometrică cu violet de pirocatehină, *9*, 854
Bromo-oxo-complecși ai molibdenului cu derivați de biguanidină, *8*, 741
Brom-trifluormetan, obținere și purificare pentru separări izotopice laser, *11*, 1018
Butadienstirenici, bloccopolimeri ~, caracterizare prin cromatografie de lichide prin penetrație, *7*, 655

C

Calcul pentru determinarea lantanidelor în amestec, *8*, 736
Calculul filtrelor rotative cu vid, *2*, 150
Calculul unei incinte radiante conținînd un reactor tubular absorbitor, *2*, 157
Calculul îmbinărilor cu flanșe, *7*, 678
Calculul și simularea coloanelor de distilare cu un minicalculator, *1*, 37
Calculul sistemelor de ancoraj al aparatelor de tip coloană, *2*, 182
Căldura de combustie și de formare a unor nitrili α-β nesaturați, *5*, 432
Căldură schimbătoare de ~ din materiale plastice, *5*, 488
Camere de cocsificare, avarii la ~, *11*, 1052
Carbon de diferite proveniențe, cinetica reducerii oxidului de azot cu ~, *9*, 836
Carbonat de bariu din metan marcat cu ^{13}C, *10*, 923
Carbonat de potasiu, activarea soluțiilor de ~, *12*, 1122
1, 81; *12*, 1099
Carbonatare, sodă amoniacală, regim tehnologic modificat, *9*, 840
Catalizator complex de tip $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$, corelații între proprietăți, *2*, 137
Catalizator de paladiu pe suport de poliaminoclorchinone, *1*, 15
Catalizator de tip fajazitic, sinteză și caracterizare, *8*, 715
Catalizator uzat de tip Pt/SiO_2-Al_2O_3, valorificare complexă, *2*, 132
Cataliză eterogenă, optimizarea reactoarelor adiabatice pentru *11*, 1029
Cationiți anorganici pe bază de fosfor-titan, *5*, 443
Cationiți macroporoși, sinteza metil-*terț*-butileterului cu ~, *10*, 903
Cauciucuri, deșeuri de ~, descompunere termică, *1*, 27; *3*, 239; *4*, 329
Cauciuc, sinteză, realizări și perspective, *9*, 869
Chimia coordinativă a liganzilor ditiofosforici, *3*, 234
Chimioterapia cancerului, combinații coordinative și organometalice în ~, *1*, 81; *12*, 1099
Chituri indigene, coroziune în mediu marin, *6*, 554
2-Cian-nitroanilina, obținere din isatină, *9*, 816
Cinetica procesului de decolorare a materialelor textile, *2*, 117
Cinetica reacției de hidroperoxidare a substanțelor organice la interfața gaz/lichid, *3*, 226
Cinetica reducerii oxidului de azot cu carbon, *9*, 836
Cisplatin, acțiune antitumorală, *1*, 81
p-Cloranilină, epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de ~, *5*, 479
p-Cloranilină, oxidarea anodică pe electrozi de platină, *4*, 333
Cloruri de polimetilen (N-N-dimetilpiperidiniu), capacitate de floculare, *8*, 764
Cocsificare, camere de ~, avarii, *11*, 1052
Coeficienți de absorbție a ionilor de praseodim, neodim, samariu și europiu, *8*, 756
Coloană de carbonatare din industria sodei, regim tehnologic modificat, *9*, 840
Coloană de distilare, algoritm de calcul, *1*, 37
Coloană de fracționare, conducerea automată a proceselor în ~, *4*, 359
Coloranți de dispersie pe bază de 2-cian-4-nitroanilină, *9*, 816
Coloranți monoazoici, spectre de adsorbție, *2*, 115
Coloranți, separare prin cromatografie pe strat subțire, *10*, 953
Combinații complexe mixte de nichel, *7*, 677
Combinații complexe, studii termoanalitice și termooptice, *5*, 440
Combinații coordinative și organometalice în chimioterapia cancerului, *1*, 81
Combustia explozivă a sistemului vinilacetilenă—oxigen—azot, *11*, 1021
Combustibili din praf de cărbune și păcură, *6*, 568
Combustibili cu sulf, formarea acidului sulfuric la arderea lor, *2*, 185
Complecși organometalici $Ni(C_5H_7O_2)_2$ — $AlCl(C_2H_5)_2$ — $P(C_6H_5)_3$, corelații între proprietăți, *2*, 137
Compuși carbonilici, condensarea 2-benzimidazolacetatului de etil cu ~, *6*, 527
Compuși coordinativi ai liganzilor ditiofosforici, *3*, 234
Compuși coordinativi pirazolonici, *6*, 520
Compuși fenolici separați prin cromatografie în strat subțire, *3*, 271
Concentrația totală de ioni liberi din soluții, determinare cu ajutorul electrodului-sumă, *4*, 367
Concentrări de eforturi unitare în corpul cilindric cu racord radial, *4*, 379
Condensarea 2-benzimidazolacetatului de etil cu compuși carbonilici, *6*, 527
Condiționarea benzinelor finite prin amestec de componenți de proveniențe diferite, *5*, 459
Conductivitatea electrică a niobaților de bariu și stronțiu, *6*, 537
Contractarea ohmică a plachetelor de siliciu dublu dopate prin difuziune, *6*, 569
Contactarea sistemelor eterogene gaz—solid în strat fluidizat pulsat, *8*, 750
Conversia biomasei, nouă resursă de energie, *2*, 109
Coroziune, efectul inhibitor de ~, al unor săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu, *2*, 177
Coroziune, efectul inhibitor de ~, al unor săruri cuaternare de amoniu sintetizate din acizii grași C_{12}—C_{18}, *3*, 279
Coroziune, inhibitor de ~, pentru băile de decapare acidă a oțelului și fontei, *8*, 760
Coroziune, inhibitor de ~, la instalațiile de răcire cu apă recirculată, *5*, 483
Coroziunea în mediu marin a unor protecții din chituri indigene, *6*, 554
Coroziunea în solvenți organici clorurați, *12*, 1137
Coroziunea metalelor în mediu de solvenți organici clorurați, *10*, 944
Coroziunea metalelor în amestecuri de polietilenglicol-alcooli etoxilați, *1*, 57
Corp cilindric cu racord radial, concentrări de eforturi unitare în ~, *4*, 379
Corp cilindric cu racord radial, oboseală oligociclică la ~, *6*, 563
COSINTAM 12,5 inhibitor de coroziune pentru băile de decapare acidă a oțelului și fontei, *8*, 760
Cracarea amestecurilor de hidrocarburi pe mordenit de mangan modificat cu Sb_2O_3, *1*, 11
Criolit-alumină, studiul proceselor anodice la electroliza topiturilor de ~, *9*, 830

Cromat de plumb, preparare electrolitică, *6*, 542
Cromatografia acidului *trans*-cinamic, *10*, 962
Cromatografia de lichide prin penetrație, caracterizarea bloccopolimerilor butadienstirenici prin ~, *7*, 654
Cromatografia pe strat subțire cu fluorescență, separarea aldehidelor aromatice prin ~, *10*, 966
Cromatografia pe strat subțire a amestecurilor multicomponente, *6*, 550
Cromatografia pe strat subțire, separarea coloranților prin ~, *10*, 953
Cromatografia pe strat subțire, utilizarea kieselgurului indigen în ~, *9*, 857
Cromatografia pe strat subțire, utilizarea tufului vulcanic în ~, *3*, 271
Cupru, identificarea ionilor de ~, în fază solidă, *9*, 863
Curățirea chimică și electrochimică a suprafețelor metalice în băi de săruri topite, *10*, 926
Curgerea lichidelor, reducerea pierderilor de presiune la ~, *1*, 31

D

Decaparea acidă a oțelului și fontei, inhibitor de coroziune pentru băile de ~, *8*, 760
Decolorarea materialelor textile, *2*, 117
Demineralizarea apei, aspecte economice în proiectarea instalațiilor pentru ~, *3*, 261
Demineralizarea apei cu schimbători de ioni, *6*, 558
Deșeuri de cauciuc, descompunerea termică; *1*, 27; 3, 239; 4, 329
Detecția ionilor de Cu în faza solidă, în prezență de uree, *9*, 863
Determinarea conținutului de elemente utile din zguri, *4*, 371
Determinarea plumbului din benzine prin spectrofotometrie de absorbție atomică, *9*, 850
Determinarea raportului izomerilor *cis-trans* la albitori optici stilbenici, *10*, 964
Determinarea rezistenței la lumină a unor albitori optici pe suporturi textile, *2*, 117
Determinarea spectrofotometrică a borului cu violet de pirocatehină, *9*, 854
Determinarea spectrofotometrică a coloranților monoazoici, *2*, 115
Determinarea termogravimetrică al unor complecși ai N,N′-bis(antipirilmetil) piperazinei, *6*, 520
Determinarea spectrofotometrică a uraniului *1*, 54
Determinări structurale prin difracție de raze X și termoanaliză, *12*, 1106
Dezalcalinizare, influența tratamentului de ~, asupra stabilității chimice a flacoanelor, *2*, 142
Di-(ß-cloretil)-amine cu suport de acid 2-formilaminobenzoic, acțiunea tumorală, *4*, 325
N,N-Dietilciclohexilamină, valorificare, *8*, 710
Difuziune, plachete de siliciu dopate prin ~ *6*, 569
Difuziunea apei lichide în polietilentereftalat, *3*, 229
Difuziunea gazelor rare prin polietilentereftalat, *5*, 435
Dioxan-tetrahidrofuran, sistem mixt de ~, *8*, 779
1,3-Dioxani 5,5-disubstituiți, analiza conformațională și structura, *9*, 820; 11, 1001
Distanțe interatomice în sticle, *8*, 726
Distilare, coloană de ~, algoritm de calcul, *1*, 37
Ditiofosforici, liganzi ~, chimie coordinativă, *3*, 234
Dozarea hidrocarburilor aromatice și a acizilor sulfonici corespunzători din soluții uzate de acid sulfuric, *11*, 1047
Dozarea ionilor de staniu prin voltametrie de stripping anodic, *7*, 661

E

Echilibrul reacției de formare a acidului sulfuric la arderea combustibililor cu sulf, *2*, 185
Ecuațiile, Wilson, estimarea parametrilor, *12* 1110
Efectul inhibitor de coroziune al sărurilor cuaternare de amoniu derivate din acizi grași C_{12}—C_{18}, *3*, 279
Eficiența economică a instalațiilor de tratare a apei, *3*, 261; *6*, 558
Efortul specific superficial al interfeței gaz-solid, *5*, 495
Eforturi unitare în corpul cilindric cu racord radial, *4*, 379
Electrochimică, curățirea ~ în băi de săruri topite, *10*, 926
Electrod-sumă pentru determinarea concentrației de ioni liberi din soluții, *4*, 367
Electroliți solizi, pile galvanice cu ~, *1*, 41
Electroliți solizi ca sensori pentru gaze, *2*, 186
Electroliza topiturilor criolit-alumină, studiul proceselor anodice la ~, *9*, 830
Electroliză cu curent ondulat la prepararea cromatului de plumb, *6*, 542
Electrosinteză organică, progrese, *10*, 968
Electrozi — membrane lichizi nitrat — selectivi, caracterizarea stabilității ~, *3*, 275
Electrozi de platină, oxidarea anodică a *p*-cloranilinei pe ~, *4*, 333
Electrozi poroși utilizați în pile de combustie, caracterizare și elaborare, *5*, 473
Element automatizat în reglarea automată cu aplicații în cercetare, *7*, 640
Elemente utile din zguri, metode de determinare pentru ~, *4*, 371
Emisia de fluorescență a halofosfatului de calciu dublu activat, *7*, 609
Energia de activare a procesului de transfer la demonomerizarea policlorurii de vinil — suspensie, *6*, 531
Energie, recuperarea resurselor secundare în industria petrochimică, *11*, 1035
Energie termică, bilanțuri de ~, pentru sisteme tehnologice din industria chimică, *7*, 634
Epurarea apelor reziduale din industria petrochimică și de prelucrare a țițeiului, *4*, 383
Epurarea chimică-biologică a apelor reziduale, *12*, 1140
Epurarea electrochimică a apelor reziduale cu conținut de *p*-cloranilină, *5*, 479
Erbicide metil-tioalchilamino-s-triazinice, obținere, *7*, 605
Esterii alcoolilor heterociclici acetalici, metode de sinteză, *3*, 217
Etan, simularea pirolizei prin algoritm Gear, *7*, 625
Etanșeitatea îmbinărilor cu flanșe, *7*, 671
Etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani, analiza conformației prin spectrometrie de rezonanță magnetică protonică, *11*, 1001
Europiu, determinare în materiale utilizate în electronică, *8*, 756
Extracte din flori de mușețel, caracterizarea compoziției, *2*, 162
Extracția elementelor din grupa a III-a, *4*, 387; *6*, 547
Extracția și purificarea unor hidrocarburi policiclice aromatice din alimente afumate, *3*, 248

F

Fajazitic, catalizator ~, sinteză și caracteristici, *8*, 715
Fază staționară indigenă utilizată în cromatografia pe strat subțire, *6*, 550
p-Fenetidida acidului 1-mercaptopropionic, extracția paladiului cu ~, *6*, 570
Fenil-mercurici, ioni ~, extracție și determinare, *12*, 1130
Fenol, asociere cu compuși 2-oxo-1,3,2-dioxofosforinanici, *10*, 920
Fenoli, produse de condensare ale 4-4'-bis(cloracetil) bifenilului cu ~, *9*, 811
Fenotiazină, nitrare selectivă
Fenoxiacetarilide, studiu farmacodinamic experimental, *7*, 601
Ferite de Ni-Zn, influența caracteristicilor oxidului feric asupra reacției de formare, *5*, 447
Ferite, reactivitatea oxizilor de fier pentru ~, *8*, 736
Fier, ion de ~, recuperare din ape reziduale, *10*, 930
Filtre rotative cu vid, model matematic pentru ~, *2*, 150
Filme mixte de pigmenți carotinoidici și lipide la interfața aer/apă, *2*, 125
Flanșe, îmbinări cu ~, calculul solicitărilor, *7*, 671
Floculare suspensiilor din ape cu polielectroliți cationici, *8*, 764
Flotație, separare prin ~, a ionilor Fe, Zn și Mn din ape reziduale, *10*, 930
Fluidizare continuă, utilaje de ~, *4*, 347
Fluorescența sensibilizată a halofosfatului de calciu dublu activat, *7*, 609
Fluorimetria soluțiilor cu absorbanță ridicată, *7*, 645
Fontă, băi de decapare pentru ~, inhibitor de coroziune, *8*, 760
Fosfor, tiotriclorură de ~, analiză, *10*, 959
Fosfor-titan, cationiți anorganici pe bază de ~, *5*, 443
Fotodegradarea poliolefinelor, mecanism de reacție, *4*, 317
Fotostabilizarea poliolefinelor, cercetări actuale, *4*, 317
Frigorifice, instalații ~, cu resorbție, *8*, 770
Funcții termodinamice standard, în sisteme multicomponente, *7*, 619
2-Furil-benzofuril [2,3-e]-benztiazol, *5*, 429

G

Galiu, separare prin extracție, *4*, 387; *6*, 547
Gaz van der Waals bidimensional, *5*, 495
Gaze, senzori ceramici pentru, *2*, 186; *3*, 290
Gaze rare, difuziunea prin polietilentereftalat, *5*, 435
Gruparea critică a sarcinilor la pierderea stabilității învelișurilor, *1*, 70

H

Halofosfat de calciu dublu activat, emisia de fluorescență, *7*, 609
n-Heptan, piroliză omogenă în prezența vaporilor de apă, *8*, 719
Hidrocarburi, amestecuri binare de α, cracare pe mordenit de mangan, *1*, 11
Hidrocarburi aromatice, dozare din soluții uzate de acid sulfuric, *11*, 1047
Hidrocarburi policiclice aromatice, extracție din alimente afumate, *3*, 248
Hidrocarburi optimizarea transferului de căldură în instalații de prelucrare, *5*, 462
Hidrocracare, model matematic pentru ~, *5*, 453
Hidrodinamica stratului fluidizat pulsat, *8*, 750
Hidroperoxidarea meta-*terț*-butil-cumenului, *3*, 226

I

Indiu, extracție sinergică, *4*, 387
Industria chimică, organizare, *9*, 805; *11*, 996
Industria chimică, perspectiva utilizării microprocesoarelor în ~, *4*, 353
Industria petrochimică, epurarea apelor reziduale din ~, *4*, 383
Industria petrochimică, recuperarea resurselor secundare în ~, *11*, 1018
Inginerie tehnologică, norme de muncă pentru activitățile de ~, *1*, 64
Inhibitori de coroziune pe bază de săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu, *2*, 177
Inhibitori de coroziune pe bază de săruri cuaternare de amoniu, *3*, 279
Inhibitori de coroziune pentru băile de decapare acidă a oțelului și fontei, *8*, 760
Inhibitori de coroziune pentru instalațiile de răcire cu apă recirculată, *5*, 483
Inhibitori de coroziune pentru medii de polietilenglicol-alcooli-etoxilați, *1*, 57
Inițiatori bifuncționali azoperoxidici, sinteză și caracterizare, *5*, 423
Insecticide de N-metilcarbamide, *1*, 19
Instalații frigorifice cu resorbție, metodologie de calcul, *8*, 770
Interfața gaz-solid, tensiune superficială și efort specific superficial, *5*, 495
Iod-trifluormetan, obținere și purificare pentru separări izotopice laser, *11*, 1018
Ioni de cupru, identificarea în fază solidă, în prezență de uree, *9*, 863
Ioni — liberi, determinarea concentrației de ~ în soluții, *4*, 367
Iratină, obținerea 2-cian-4-nitroanilinei din ~, *9*, 816
Izomeri *cis-trans*, raport de ~, la albitori optici stilbenici, *10*, 964
Izomerizarea meta-xilenului, valorificarea catalizatorului uzat de la ~, *2*, 132
Izopren, determinări de structură ale componenților din subproduse, *7*, 650
Izotop ^{13}C, obținere $Ba^{13}CO_3$ din metan marcat cu ~, *10*, 923

Î

Îmbinări demontabile cu flanșe, calculul solicitărilor, în ~, 7, 671,
Înălbitori optici, rezistența la lumină, *2*, 117
Înveliș, stabilitate, gruparea critică a sarcinilor, *1*, 70

K

Kieselgur indigen, utilizare în cromatografia pe strat subțire, *9*, 857

L

Lantanide, determinare în materiale utilizate în electronică, *8*, 756
Laser, separarea izotopilor cu ~, *4*, 391; *11*, 1017
Legături de hidrogen, asocierea fenolului cu compuși 2-oxo-1,3,2-dioxofosforinanici prin ~, *10*, 920

Liganzi ditiofosforici, modalităţi de coordinare, *3*, 234
Lipide, filme mixte de pigmenţi carotinoidici şi~2, 125
L-lizină, monoclorhidrat de ~, *8*, 780
Luminofori, cromatografie pe strat subţire cu fluorescenţă pe bază de ~ *10*, 966

M

Mangan, ion de ~, recuperarea din ape reziduale, *10*, 930
Masa activă pozitivă, influenţa în ~ a raportului α-/β-PbO_2, *3*, 243
Materiale plastice utilizate în tehnica schimbătoarelor de căldură, *5*, 488
Materiale poligranulare, transport prin vibraţii, *3*, 282
Mecanismul oxidării electrochimice a *p*-cloranilinei, *4*, 333
Mecanismul de reacţie a fotooxidării poliolefinelor, *4*, 317
Mecanismul de reacţie al transformării N,N-dietilciclohexilaminei, *8*, 710
Membrane microporoase din policarbonat Oltilon, *11*, 1013; *12*, 1114
Membrane, separare prin ~, *11*, 1060
Metale, coroziune în medii de polietilenglicol-alcooli etoxilaţi, *1*, 57
Metale rare, cationizarea sitelor cu ~, *1*, 46
Metan marcat cu ^{13}C, obţinere $Ba^{13}CO_3$ din ~, *10*, 923
Metanol, alchilarea toluenului cu ~, pe zeoliţi sintetici, *8*, 715; *11*, 1009
Metanol, transformare catalitică în benzină, *3*, 213
N-Metilcarbamice, insecticide ~, *1*, 19
Metil-terţ-butileter, sinteză în prezenţă de cationiţi macroporoşi, *10*, 903
Metiltioalchilamino-S-triazinine, erbicide pe bază de ~, *7*, 605
Metoda directă de determinare a concentraţiei totale de ioni liberi dintr-o soluţie cu electrodul-sumă, *4*, 367
Metoda Prins pentru determinarea structurii componenţilor din subprodusele obţinute la producerea izoprenului, *7*, 650
Metoda Wittig, sinteza derivaţilor de stiren prin ~, *6*, 525
Metodă potenţiodinamică pentru selecţia rapidă a uleiurilor minerale anticorosive, *2*, 170
Microprocesoare utilizate în industria chimică, *4*, 353
Minicalculator, calculul şi simularea coloanelor de distilare cu ~, *1*, 37
Miscibilitate, faze bidimensionale, *2*, 125
Model matematic pentru filtrele rotative cu vid, *2*, 150
Model matematic pentru optimizarea bilanţurilor de energie termică ale unui sistem cu parametri variabili în timp, *5*, 469
Model matematic, pentru procesul de hidrocracare, *5*, 453
Model matematic pentru reactoare adiabatice de procese catalitice eterogene, *11*, 1029
Modelarea matematică a coloanelor de fracţionare, *4*, 359
Modelarea procesului de amonizare a acidului fosforic, *10*, 935; *11*, 1025
Modificarea structurii poliacrilamidei în soluţii apoase diluate, *3*, 223
Molibden, complecşi de ~, cu derivaţi de biguanidină, *8*, 741
Monoclorhidrat de L-lisină, constante de disociere, *8*, 780
Mordenit de mangan, cracarea hidrocarburilor pe ~, *1*, 11
Muşeţel, studiu calitativ al unor extracte din ~, *2*, 162

N

Neodim, determinare în materiale utilizate în electronică, 8, 756
Nichel, combinaţii complexe mixte de ~, *7*, 677
Niobat de bariu, proprietăţi electrice, *6*, 537
Niobat de stronţiu, proprietăţi electrice, *6*, 537
Nitril α- -β-nesaturaţi derivaţi de la benzilidenfenilacetonitril, *5*, 432
4-Nitrofenildiazoaminobenzenul ca reactiv pentru determinarea ionului fenil-mercuric, *12*, 1130
Norme de muncă, algoritm de elaborare statistică, *1*, 64

O

Oboseala oligiciclică a corpurilor cilindrice cu racord radial, *6*, 563
Olefine, sinteză catalitică pe aluminosilicaţi sintetici, *1*, 11
OLTILON, membrane microporoare din ~, *11*, 1013; *12*, 1114
Optimizarea bilanţurilor de energie termică ale sistemelor cu parametri variabili în timp, *5*, 469
Optimizarea bilanţurilor de materiale, *3*, 249
Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene, *11*, 1030
Optimizarea schemelor tehnologice şi a consumurilor de regenerant la tratarea apei cu schimbători de ioni, *6*, 558
Optimizarea transferului de căldură în instalaţii din industria de prelucrare a hidrocarburilor, *5*, 462
Oţel, băi de decapare pentru ~, inhibitori de coroziune, *8*, 760
Oţel de recipiente, propagarea ruperii prin solicitări repetate în ~, *9*, 859
Oxidarea anodică a p-cloranilinei pe electrozi de platină, *4*, 333; *5*, 479
Oxid de azot, cinetica reducerii cu carbon, *9*, 836
Oxid de fier, influenţa asupra reacţiei de formare a feritei Ni-Zn, *5*, 447
Oxizi de fier, reactivitate, *8*, 736
Oxizi de uraniu nestoichiometrici, studiu termodinamic la temperaturi înalte, *1*, 41
Oxizii de fier în oxidarea piritelor, *12*, 1118
2-Oxo-1,3,2-dioxofosforinanici, compuşi ~, asociere cu fenol, *10*, 920

P

Păcură, amestec din praf de cărbune şi ~, stabilizator, *6*, 568
Paladiu, separare şi concentrare prin extracţie, *6*, 570
Paladiu, separare de rodiu prin reducere cu acid ascorbic, *4*, 374
Paladiu pe suport de poliaminoclorchinone, catalizator de ~, *1*, 15
Parametri de separare a amestecurilor multicomponente, *6*, 550
Permitivitatea dielectrică a niobaţilor de bariu şi stronţiu, *6*, 537
Petrochimie, recuperarea resurselor energetice secundare în ~, *11*, 1035
Pierderi de presiune, reducere prin aditivi, *1*, 31
Pigmenţi carotinoidici, filme de ~, *2*, 125
Pile de combustie, electrozi poroşi utilizaţi în ~, *5*, 473
Pile galvanice cu electrolit solid, *1*, 41
Pirite, oxidare cu oxizi de fier, *12*, 1118
Pirocatehină, violet de ~, determinarea borului cu ~, *9*, 854
Piroliza etanului, aplicarea algoritmului Gear, *7*, 625
Piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă, *8*, 719
Piroliză-cromatografie gazoasă, la determinarea structurii unor săruri cuaternare de amoniu, *9*, 846
Plachete de siliciu dublu dopate, contactare ohmică, *6*, 569
Platină, separare de rodiu prin reducere cu acid ascorbic, *4*, 374
Plumb, determinare în ape minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbţie atomică, *2*, 173
Plumb, determinare în benzine prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, *9*, 850
Polarografie neconvenţională, *12*, 1151
Poliacrilamida Medasol, studiul soluţiilor diluate de ~, *3*, 223
Poliacrilamide, aditivi de reducere a pierderilor de presiune la curgerea lichidelor, *1*, 31
Poliaminoclorchinone, suport de catalizator din ~, *1*, 15
Policarbonat, membrane poroase din ~, *11*, 1013; *12*, 1114
Policlorură de vinil-suspensie, demonomerizare ~, *6*, 531
Polielectroliţi cationici, floculareа suspensiilor din ape cu *8*, 764
Polietilenglicol-alcooli etoxilaţi, coroziunea în amestecuri de ~, *1*, 57
Polietilentereftalat, difuziunea apei lichide în ~, *3*, 229
Polietilentereftalat, difuziunea gazelor rare prin ~, *5* 435
Polimeri catalizatori, *1*, 15
Polimetilen (N,N-dimetilpiperidiniu), capacitatea de floculare a clorurilor de ~, *8*, 764
Poliolefine, mecanismul de fotooxidare şi fotostabilizare, *4*, 317
Polipropilenă, schimbător de căldură din ~, oportunitate şi limite de utilizare, *5*, 488
Poluanţi organici în apele reziduale de la fabricarea stirenului, *10*, 948
Praf de cărbune în amestec cu păcură, stabilizare, *6*, 568
Praseodim, determinare în materiale utilizate în industria electronică, *8*, 756
Presiune de colaps a filmelor mixte, *2*, 125
Prins, metoda ~ aplicată la producerea izoprenului, *7*, 650
Proces anodic, studiu la electroliza topiturilor criolit-alumină, *9*, 830
Proclorperazină-tiocianat, solvent la extracţia elementelor din grupa a III-a, *4*, 387
Program de calcul pentru energiile de activare la demonomerizarea PVC suspensie *6*, 531
Program de calcul pentru filtre rotative cu vid, *2*, 150
Programarea multilot la condiţionarea benzinelor finite, *5*, 459
Proiectare, algoritm pentru elaborarea statistică a normelor de lucru în ~, *1*, 64
Protecţia împotriva coroziunii prin uleiuri minerale, *2*, 170
Puterea de informaţie, parametru de separare a amestecurilor multicomponente, *6*, 550

R

Răcire, instalaţie de ~, combaterea coroziunii, *5*, 483
Radiantă, incintă ~ simularea radiaţiei, *2*, 157
Raport α'-/β-PbO_2 la bateriile plumb-acid sulfuric, *3*, 243
Răşină epoxidică Alorex, protecţie în mediu marin cu ~, *6*, 554
Răşină poliesterică, Silurex, protecţie în mediu marin, cu ~, *6*, 554; *7*, 668
Răşină schimbătoare de ioni de tip Covalitin, studiu mineralogic al secţiunilor fine de calculi, *11*, 1042
Reactivitatea chimică a pulberilor de oxid de fier, *8*, 736
Reactor adiabatic pentru procese catalitice eterogene, optimizare, *11*, 1029
Reactor catalitic multitubular, pentru procese exoterme, *3*, 255
Reactor de gazificare a biomasei, *2*, 109
Reactor tubular absorbitor, într-o incintă radiantă, *2*, 157
Recipiente solicitate la presiune laterală externă, *12*, 1143
Recipiente sub presiune, concentrări de eforturi unitare, *4*, 379
Recirculareа apei, instalaţii de răcire prin ~, combaterea coroziunii, *5*, 483
Recuperarea ionilor Fe, Zn şi Mn din ape reziduale, *10*, 930
Recuperarea resurselor energetice secundare în industria petrochimică, *11*, 1035
Regim tehnologic modificat al coloanei de carbonatare din industria sodei, *9*, 840
Regimuri cinematice ale transportoarelor vibratoare pentru materiale poligranulare, *3*, 282
Regimuri de echilibru în sistem închis cu o reacţie chimică, *4*, 337
Reglarea automată, elementul automatizat în ~, *7*, 640
Reglarea automată a proceselor de fracţionare, *4*, 359
Relaţii pentru stabilirea regimului de echilibru în sistem închis cu o reacţie chimică, *4*, 337
Reprezentare matricealâ a funcţiilor termodinamice standard în sisteme multicomponente, *7*, 619
Resorbţie, instalaţii frigorifice cu ~, *8*, 770
Resurse energetice secundare în industria petrochimică, recuperare, *11*, 1034
Resurse noi de energie şi materii prime, *2*, 109
Reziduul solid de la descompunerea termică a cauciucului uzat, valorificare, *4*, 329
Reziduuri, combustibili din ~, *2*, 109
Rezonanţă magnetică protonică, spectrometrie de ~, la studiul 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanilor, *11*, 1001

S

Samariu, determinare în materiale utilizate în electronică, *8*, 756
Sarcini critice în pierderea stabilităţii unui înveliş, *1*, 70
Săruri cuaternare de alchilaminoalchilenamoniu, ca inhibitori de coroziune *2*, 177
Săruri cuaternare de amoniu pe bază de alchilamine etoxilate cuaternizate, *9*, 866
Săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine C_{18}, sinteză şi caracterizare, *8*, 722; *9*, 846; *12*, 1106
Săruri cuaternare de amoniu derivate din acizi graşi C_{12}—C_{18}, inhibitor de coroziune, *3*, 279
Săruri topite, băi de ~, pentru curăţirea suprafeţelor metalice, *10*, 926
Schema cinetică a fotooxidării şi fotosensibilizării poliolefinelor, *4*,317
Schimbătoare de căldură din materiale plastice, limite de utilizare, *5*, 488
Schimbători de anioni, îndepărtarea alcoolului 2-etilhexilic din copolimerii destinaţi obţinerii de ~, *9*, 826
Schimbători de ioni, instalaţii de demineralizare a apei, cu ~, *6*, 558
Secţiuni fine de calculi, studiu mineralogic, *11*, 1042
Semiconductori ca senzori pentru gaze, *3*, 290
Senzori ceramici pentru gaze, *2*, 186; *3*, 290
Separarea aldehidelor aromatice, aplicarea teoriei informaţiei la ~, *10*, 966
Separarea cromatografică pe strat subţire a coloranţilor utilizînd silicagel românesc, *10*, 953

Separarea prin extracţie a elementelor din grupa a III-a, *4*, 387; *6*, 547
Separarea prin extracţie a paladiului, *6*, 570
Separarea prin flotaţie a ionilor Fe, Zn şi Mn din ape reziduale, *10*, 930
Separarea prin membrane, *11*, 1060
Separarea paladiului şi platinei de rodiu, prin reducere cu acid ascorbic, *4*, 374
Silicagel de producţie rom·nească la separarea coloranţilor prin cromatografie pe strat subţire, *10*, 953
Siliciu, plachete de~, dopate prin difuziune' *6*, 569
Simularea coloanelor de distilare cu un minicalculator, *1*, 37
Simularea funcţionării sistemelor tehnologice chimice, calculul bilanţului energetic prin ~, *7*, 634
Simularea proceselor radicalice, aplicarea algoritmului Gear, *7*, 625
Simularea radiaţiei în incinte radiante, *2*, 157
Sinteza alildimetilaminei, caracterizare termochimică a reacţiilor la ~, *10*, 917
Sinteza unor derivaţi de stiren, *6*, 525
Sinteza unor erbicide metiltioalchilamino-s-triazinice, *7*, 605
Sinteza unor iniţiatori bifuncţionali azoperoxidici, *5*, 423
Sinteza metil-terţ-butileterului în prezenţă de cationiţi macroporoşi, *10*, 903
Sistem închis cu o singură reacţie chimică, regimuri de echilibru, *4*, 337
Sistem mixt tetrahidrofurandioxan, viscozitate, *8*, 779
Sistem multicomponent, reprezentare matriceală a funcţiilor termodinamice standard în ~, *1*, 619
Sistem vinilacetilenă-oxigen-azot, combustie explozivă, *11*, 1027
Sisteme complexe cu scop multiplu, optimizarea bilanţurilor de materiale, *3*, 249
Sisteme cu parametri variabili în timp, optimizarea bilanţurilor de energie termică, *5*, 469
Site moleculare, influenţa trietanolaminei asupra cristalizării hidrotermale, *8*, 732
Site Y, tipuri de aciditate la ~, *1*, 46
Sodă amoniacală, o nouă bază de proiectare a coloanei de carbonatare, *9*, 840
Solicitări repetate într-un oţel de recipiente, mecanica ruperii, *9*, 859
Soluţii de acid fosforic, modelarea procesului de amonizare la *10*, 935; *11*, 1025
Soluţii, determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din ~, *4*, 367
Soluţii uzate de acid sulfuric, dozarea hidrocarburilor aromatice şi a acizilor sulfonici în ~, *11*, 1047
Solvenţi organici cloruraţi, acţiunea lor corosivă, *12*, 1137
Solvenţi organici, comportarea la coroziune a unor materiale metalice în ~, *10*, 944
Spectre de absorbţie ale unor coloranţi monoazoici cationici, *2*, 115
Spectrofotometria de absorbţie atomică, determinarea plumbului din benzine prin ~, *9*, 850
Spectrofotometria reacţiei taliului cu Astraphloxine G, *2*, 167
Spectrofotometrică, determinarea ~ a coloranţilor monoazoici cationici, *2*, 115
Spectrofotometrică, determinare ~ a uraniului, *1*, 54
Spectrometria atomică ca metodă de control al apelor reziduale, *12*, 1140
Spectrometria atomică, determinarea plumbului din ape minerale carbogazoase prin ~, *2*, 173
Spectrometrie de rezonanţă magnetică protonică, studiul conformaţiei 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanilor prin ~, *11*, 1001
Spectrometrie de vibraţie-rotaţie, analiza structurală a 4-aciloximetil-1,3-dioxolanilor prin ~, *3*, 217
Staniu, determinare prin voltametrie de stripping anodic, *7*, 661
Stare vitroasă, unghiurile caracteristice în funcţie de structura electronică a componenţilor, *4*, 343
Stări de valenţă ale vanadiului, metode de determinare, *1*, 50
Statistică, elaborare ~, a normelor de muncă în inginerie tehnologică şi proiectare, *1*, 64
Stereochimia structurilor vitroase, *2*, 147
Sticlă, calcularea distanţelor interatomice în ~, *8*, 726
Sticlă silico-calco-sodică, îmbunătăţirea stabilităţii chimice prin tratament termochimic, *2*, 147
Sticlă, structură chimică, *2*, 147; *4*, 343
Stilben, albitori optici pe bază de ~, raportul izomerilor cis-trans, *10*, 964
Stiren, fabricare, poluarea apei cu substanţe organice, *10*, 948
Stiren, sinteza unor derivaţi parasubstituiţi, *6*, 525
Strat fluidizat pulsat, hidrodinamică, *8*, 750
Stripping anodic, voltametrie de ~, determinarea staniului, *7*, 661
Stronţiu, niobat de ~, proprietăţi electrice, *6*, 537
Structura 1,3-dioxanilor 5,5 disubstituiţi, *11*, 1001
Structura electronică a componenţilor stării vitroase, dependenţa unghiurilor caracteristice de ~, *4*, 343
Structura sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de amine, determinare prin piroliză — cromatografie gazoasă, *9*, 846
Structura solventului organic clorurat, corelarea coroziunii cu ~, *10*, 944
Structura şi reactivitatea nitrililor, *5*, 432
Structurale, determinări ~ prin difracţie cu raze x şi termoanaliză, *12*, 1106
Structuri vitroase, stereochimie, *2*, 147
Studii termoanalitice şi termooptice ale unor combinaţii complexe, *5*, 440
Studiul electrono-microscopic al soluţiilor diluate de poliacrilamidă Medasol, *3*, 223
Studiul mineralogic al secţiunilor fine de calculi sub tratament cu răşini sintetice schimbătoare de ioni de tip Covalitin, *11*, 1042
Studiul proceselor anodice la electroliza topiturilor criolitalumină, *9*,830
Studiul termodinamic al unor oxizi de uraniu nestoichiometrici la temperaturi înalte, *1*, 41
Sulf, echilibrul reacţiei de formare a acidului sulfuric la arderea combustibililor cu ~, *2*, 185
Suport de catalizatori din poliaminoclorchinone, *1*, 15
Suprafeţe de sticlă, îmbunătăţirea stabilităţii chimice prin tratament termochimic, *2*, 142

Ş

Ştiinţa chimică, rolul său în dezvoltarea societăţii, *12*, 1093

T

Taliu, separare prin extracţie, *6*, 547
Taliu, studiu spectrofotometric al reacţiei cu Astraphloxine G, *2*, 167
Tensiunea superficială a interfeţei gaz-solid, *5*, 495
Teoria informaţiei aplicată la evaluarea separării prin cromatografie pe strat subţire, *10*, 966
Termoanaliza în cercetări de structură, *12*, 1106
Termochimia reacţiilor de sinteză a alildimetilaminei, *10*, 917
Termogravimetrică, determinare ~ a unor complecşi ai N,N'-bis (antipirilmetil)piperazinei, *6*, 520
m-Terţ-butilcumen, hidroperoxidarea sa, *3*, 226
Tetrahidrofuran-dioxan, viscozitatea sistemului mixt de ~, *8*, 779
Tiotriclorură de fosfor tehnică, analiză, *10*, 959
Toluen, alchilare cu metanol pe zeoliţi sintetici, *8*, 715; *11*, 1009
Toxicitatea unor di-(ß-cloretil)-amine cu suport de acid 2-formilaminobenzoic, *4*, 325
Trans-cinamic, acid ~, comportare cromatografică,
Transfer de căldură, optimizare în instalaţii din industria de prelucrare a hidrocarburilor, *5*, 642
Transformarea catalitică a N,N-dietilciclohexilaminei, *8*, 710
Transportul prin vibraţii al materialelor poligranulare, *3*, 282
Tratament termochimic de îmbunătăţire a stabilităţii chimice a suprafeţelor de sticlă, *2*, 142
Tratarea apelor, flocularea suspensiilor cu polielectroliţi cationici la ~, *8*, 764
Tratarea apelor cu grad ridicat de mineralizare, *11*, 1039
Trietanolamina, influenţa sa în cristalizarea hidrotermală a sitelor moleculare, *8*, 732
Tuful vulcanic ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire, *3*, 271

Ţ

Ţiţei, distilare atmosferică şi în vid *5*, 462
Ţiţei, epurarea apelor reziduale de la prelucrare, *4*, 383
Ţiţei, zăcămlnt de ~, alcalinizarea electrochimică a apelor, *8*, 745

U

Uleiuri minerale anticorosive, metodă potenţiodinamică pentru selecţie rapidă, *2*, 170
Uraniu, determinare spectrofotometrică, *1*, 54
Uraniu, reactiv pentru determinarea sa, *1*, 54
Uree, identificarea ionilor de Cu în prezenţă de ~, *9*, 863
Utilaje pentru procese în strat fluidizat cu contact diferenţial, *4*, 347
Utilaje tehnologice, gruparea critică la pierderea stabilităţii învelişurilor, *1*, 70
Utilaje de transport vibratoare pentru materiale poligranulare, studiu cinematic, *3*, 282

V

Valorificarea aminoftalocianinelor, *10*, 912
Valorificarea complexă a catalizatorului uzat de tip Pt/SiO_2—Al_2O_3, de la izomerizarea m-xilenului, *2*, 132
Valorificarea deşeurilor de cauciuc, *1*, 271; *3*, 239; *4*, 329
Valorificarea superioară a componenţilor de benzină prin determinarea lotului economic, *5*, 459
Vanadiu, determinarea stărilor de valenţă rezultate prin oxidare în săruri de vanadiu trivalent, *1*, 50
Vinilacetilenă-oxigen-azot, combustie explozivă, *11*, 1020
Violet de pirocatehină, determinarea spectrofotometrică a borului cu ~, *9*, 854
Viscozitatea sistemului mixt tetrahidrofuran-dioxan, *8*, 779
Vitroase, stereochimia structurilor ~, *2*, 147
Voltametrie de stripping anodic, dozarea staniului prin ~, *7*, 661
m-Xilen, izomerizare, valorificarea catalizatorului uzat de tip Pt/SiO_2—Al_2O_3, *2*, 132

Z

Zăcămînt de ţiţei, alcalinizarea electrochimică a apelor de ~, *8*, 745
Zaharuri, separare pe straturi impregnate, *9*, 857
Zeoliţi sintetici, alchilarea toluenului cu metanol pe ~, *8*, 715; *11*, 1008
Zeoliţii de tip ZSM-5, catalizatori de transformare a metanolului în benzine, *3*, 213
Zgură metalurgică, metode analitice de determinare a elementelor utile din ~, *4*, 371
Zinc, recuperare din ape reziduale, *10*, 930

Rubrici permanente

Brevete, *1*, 80; *2*, 146, 184, 194; *3*, 212, 216, 225, 253; *4*, 328, 336, 370, 373, 378; *5*, 434, 458, 461, 468, 482, 487; *7*, 653; *8*, 744, 769, 775, 778; *9*, 819, 873; *10*, 911, 916, 922, 947, 961, 967; *11*, 1012, 1020, 1034, 1074; *12*, 1121, 1136, 1139 1142.
Cronică, *1*, 18, 36, 45, 49, 56, 69; *3*, 293; *5*, 497; *7*, 596, 612, 633; *10*, 965;
Din ţările socialiste, *2*, 201; *3*, 303; *6*, 681; *12* 1165
Documentare, *1*, 96; *2*, 202; *3*, 304; *4*, 407; *5*, 504; *6*, 582; *7*, 687; *8*, 791; *9*, 882; *10*, 979; *11*, 1075; *12* 1167
Noutăţi pe meridiane, *1*, 89; *2*, 195; *3*, 298; *4*, 399, *5*, 498; *6*, 572; *7*, 679; *8*, 783; *9*, 875; *10*, 972; *11*, 1066; *12* 1159
Recenzii, *1*, 17, 26, 30, 63, 88; *2*, 108, 114, 136, 141, 166; *3*, 222, 233, 266, 274, 278, 289, 297; *4*, 316, 324, 357, 366, 398, 406; *5*, 452, 472, 496; *6*, 530, 541, 546, 562, 565; *7*, 618, 624, 639, 660; *8*, 714, 721, 725, 749, 763, 782; *9*, 804, 810, 825, 893, 867; *10* 952; *11*, 1017, 1051, 1059.; *12*, 1092, 1105, 1158

Index de cărți apărute

* * * L'activité inventive et l'etendu de la protection dans le Brevet Europeen, *2*, 136.

BARD, J. A., FAULKNER, R. L. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, *9*, 810.

BERTINI, I., LUNAZZI, L., DEI, A. (ed.). Advances in Solution Chemistry, *3*, 274.

BLAGA, A., ROBU, A., Tehnologia acoperirilor organice, I., *5*, 496.

BOBROV, V. A., MULDAHMETOV, M. Z., Spektroskopia kombinationovo rasciania sveta, *2*, 166.

BOND, M. A., Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, *7*, 618.

BARBATU, GH., IONESCU, V. Cercetarea operațională în intreprinderile industriale, *9*, 804.

COSOFRET, V. V. Membrane Electrodes in Drug-Substances Analyses, *4*, 324.

* * * Diffraction Studies on Non-crystalline Substances, *8*, 749.

DÖHRING, L., GOHLISCH, G. Grundlagen der Organischen Chemie, *11*, 1017.

DREWS, I. Chemie des Wassers, *4*, 398.

FEDOROV, V. V. Termodinamiceskie aspekti procinosti i razrușenia tverdih, *3*, 266.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Titan-Organische Verbindungen Teil, *2*, *6*, 530.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Selen. Ergänzungsbände A1, A2, A3; Selenium Supplement. Vol. B1. Compounds. *8*, 725.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Sc, Y., La-Lu. Seltenerdelements: A5-Y, La und Lanthanide Geochemie; C8—Sc, Y, La und Lanthanide, Verbindungen mit Schwefel; D-1 Sc, Y, La-Lu Coordination Compounds; D-3 Coordination Compounds, *7*, p. 624.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel. Ergänzungsband 3. Schwefeloxide, *9*, p. 825.

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. B. Boron. Supplement Volume 2. Elemental Boron, Boron Carbides, *9*, p. 867.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran. Ergänzungsband A3. Technologie Verwendung; Supplement Volume C7: Compounds with Nitrogen; Supplement Volume C11; Compounds with Selenium, Tellurium and Boron, *10*, p. 952.

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Osmium, Supplement. Volume, 1, *11*, p. 10.

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sb. Organoantimony Compounds. 1. Compounds of Trivalent Antimony with Three Sb-C Bonds. 2. Compounds of Trivalent Antimony with Two and One Sb-C Bonds. Sn Organotin Compounds. 8. Organotin Iodides Organotin Pseudohalides. *12*, 1158

GRIMM, W., SCHEPKY, G. Stabilitätsprüfung in der pharmazie, *12*, 1105

HAUPTMANN, S., MANN, G., HANTSCHMANN, A. Aufgaben zur Organischen Chimie, *6*, p. 546.

IVASCENKO, T. A. Anionnîe adenozintrifosfatazî, *11*, 1059.

* * * Ion — Selective Electrodes, *8*, 763.

JAMBULOVA, SH. M. Razvitie neorganiceskoi himii, *8*, 714.

JERCAN, E. Analiza cromatografică, *9*, 810.

KOTEV, N. Îndreptar de cromatografia gazelor, *1*, 30.

LITEANU, C., GOCAN, S., BOLD, A. Separatologie analitică, *9*, 804.

LUDWIG, G., Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie-Wissensspeicher, *3*, 406.

LUPȘOR, GH., MERICA, E., GOREA, C. Ingineria sintezei intermediarilor aromatici, vol. 2 Procese fundamentale, *8*, 782.

MAVERI, D. Giacomo Fauser ed il suo originale contributo alla Scienza ad alla moderna Chimica Industriale, *1*, 63.

MOHILLA, R., FERENCZ, B. Chemical Process Dynamics, *3*, 233.

MOROȘANU, E. C. Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri, *6*, 541.

MURGULESCU, G. I., PĂUN, J. Introducere în chimia fizică (vol. I și II), Nucleul atomic, reacții nucleare, particule elementare, *15*, 472.

NICULESCU-MIZIL, E., Implicații tehnice, tehnologice și sociale ale bioingineriei, *12*, 1092

NÖLLE, G. Tehnologia sticlei, *2*, 114.

PAVEL, AL. Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie), *2*, 108.

PAVLOV, F. K., ROMANCOV, G. P., NOSCOV, A. A. Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme, *6*, 562.

* * * Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, *7*, p. 639.

* * * Protection et exploitation de la recherche pharmaceutique, *1*, 26.

* * * Rapports Solvay 79. Catalog Solvay 179, *2*, 141.

RĂDULESCU, A. G., ILEA, M. Fizico-chimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante, *5*, 452.

RĂILEANU, M. Influența mediului asupra reactivității chimice, *3*, 222.

RENERT, M., OPRIȘAN, GH. Fiabilitatea utilajelor și instalațiilor industriei chimice, *4*, 357.

SALDADZE, M. K., KOPÎLOV-VALOVA, V. D., Kompleksoobrazuiușcie ionitî (kompleksitî), *4*, 366.

* * * Sistemul internațional de unități, *8*, 721.

STERNBERG, S., LANDAUER, O., MATEESCU, C., GEANĂ, D., VIȘAN, T. Chimie fizică, *7*, 660.

* * * Stereochemistry, Basic Concepts and Applications, *3*, 297.

STOICA, C., GHERASE, I. Sarea și sărurile de potasiu și magneziu din România, *1*, 17.

STRAT, M., SPULBER, V. Introducere în spectroscopia mediilor condensate, *6*, 567.

STRUBE, W. Der historische Weg der Chemie, *4*, 316.

VASILESCU, S. D., VERBANCU, N., CÎRLAN, N. Cartea operatorului din industria prelucrării cauciucului, *3*, 289.

* * * Winnacker-Küchler. Chemische Technologie. Band 5. Organische Technologie, *3*, 278.

ZARNEA, G., MENCINICOPSCHI, GH., BRAGAREA, ȘT. Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene, *1*, 88.

Indicatori tehnico-economici '80

29. *CICLOHEXANUL*

a. Procedeul Hytoray

Acest procedeu japonez elaborat de compania Toray Industries permite obținerea ciclohexanului prin hidrogenarea catalitică a benzenului în stare de vapori. Întrucît reacția este puternic exotermă căldura de reacție este valorificată sub formă de abur. Folosind un catalizator propriu de hidrogenare, de mare selectivitate, randamentul în ciclohexan față de benzen este de 99,7%, iar față de hidrogen de 97%.

Catalizatorul utilizat își menține activitatea o perioadă foarte îndelungată de timp și prezintă o rezistență deosebită față de impurități și, în special, față de compușii sulfului, iar pe de altă parte inhibă reacțiile secundare care pot duce la formarea parafinelor.

Procedeul poate fi industrializat în instalații cu capacități între 10 000 și 200 000 t/an.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de ciclohexan sînt următoarele:

— benzen, t	0,93
— hidrogen (90 moli %), nm^3	900
— aburi de 5at, t	0,11
— aburi de 10 at, t	0,40
— aburi de 20 at, t	0,10
— abur de 2,5 at recuperat, t	(0,94)
— apă de răcire, m^3	8
— apă dedurizată, m^3	0,94
— energie electrică, kWh	80

Ca subprodus rezultă gaze reziduale 137 Nm^3.

Procedeul descris este aplicat industrial într-o instalație cu o capacitate de producție de 150 000 t/an ciclohexan amplasată în Japonia.

b. Procedeul HB Unibon

Acest procedeu pus la punct de compania UOP constă din obținerea ciclohexanului de înaltă puritate prin hidrogenarea catalitică a benzenului. Acest procedeu permite, de asemenea, obținerea cicloalcanilor corespunzători prin hidrogenarea toluenului sau a hidrocarburilor aromatice superioare.

Puritatea ciclohexanului rezultat depinde de puritatea benzenului folosit ca materie primă. Dacă benzenul are o puritate de minimum 99,8% așa cum rezultă de exemplu, din procedeul sulfolan, ciclohexanul rezultat prin hidrogenarea benzenului va avea o puritate de minimum 99,8%.

Procedeul menționat constă din introducerea în reactorul de hidrogenare a benzenului, a ciclohexanului reciclat și a hidrogenului proaspăt și reciclat. Conversia benzenului în ciclohexan este practic stoechiometrică. Gazele rezultate din reactor, după ce sînt răcite, preîncălzind materia primă, sînt parțial condensate și introduse într-un separator. Din separator gazele sînt reciclate în reactor, o mică porțiune fiind evacuată în atmosferă în momentul în care se acumulează prea multe gaze inerte.

Fracțiunea lichidă rezultată din separator constînd din ciclohexan brut este parțial trimisă la purificare și parțial recirculată în reactorul de hidrogenare unde, preluînd căldura de reacție, permite menținerea riguroasă a temperaturii de lucru.

Ciclohexanul brut este supus unei distilări pentru a elimina hidrocarburile mai ușoare.

Condițiile de temperatură fiind moderate, în instalație sînt folosite materiale convenționale pentru execuția utilajelor.

Procedeul descris decurgînd cu randamente practic stoechiometrice a fost aplicat industrial în 14 instalații în funcțiune, alte trei fiind în curs de construcție.

30. *CLORURA DE VINIL*

a. Procedeul Stauffer Chemical

Acest procedeu permite obținerea clorurii de vinil monomer și a dicloretanului din etilenă, clor și oxigen sau aer.

Dicloretanul este obținut atît prin adiția clorului la etilenă (procesul decurgînd în faza lichidă), cît și prin oxiclorurarea etilenei cu acid clorhidric și oxigen sau aer, acest proces catalitic decurgînd în fază de vapori.

Căldura de reacție rezultată din reacția de clorurare a etilenei în fază lichidă este folosită la distilarea dicloretanului rezultat atît din clorurarea directă, cît și din oxiclorurare.

Căldura de reacție rezultată din oxiclorurarea catalitică a etilenei în stare de vapori este valorificată sub formă de abur de înaltă presiune.

Prin folosirea în procesul de oxiclorurare a oxigenului în locul aerului, debitul de gaze reziduale se reduce cu 95% în paralel cu reducerea consumurilor energetice și a investiției.

Clorura de vinil monomer se obține prin cracarea dicloretanului într-un cuptor de piroliză, ca subprodus rezultînd acidul clorhidric.

Gazele rezultate din cuptorul de piroliză sînt răcite și separate în următoarele fracțiuni: acidul clorhidric—gaz care este reciclat la instalația de oxiclorurare, clorura de vinil monomer de mare puritate și dicloretanul nedescompus care este reciclat la cuptorul de piroliză.

Fracțiunile ușoare și grele rezultate din fazele finale de separare sînt incinerate la acid clorhidric care se recuperează. Alternativ, aceste fracțiuni pot fi folosite ca materii prime pentru alte procese de clorurări.

Reziduurile lichide rezultate de la fabricarea clorurii de vinil sînt supuse unei stripări cu abur pentru recuperarea materiilor prime nereacționate, precum și a monomerului, și apoi supuse unui tratament biologic.

Acest procedeu permite dimensionarea echilibrată a instalațiilor fie pentru producerea exclusiv a clorurii de vinil monomer, fie pentru producerea de dicloretan și acid clorhidric, fie prin producerea clorurii de vinil din dicloretan și acid clorhidric produse pe alte platforme industriale.

Procedeul este în întregime automatizat și, după afirmațiile autorilor, are costuri de fabricație reduse. El este aplicat în 33 de instalații industriale cu o capacitate totală de producție de 3,6 mil./t/an clorură de vinil și 8,5 mil. t/an dicloretan.

Capacitatea nominală a instalațiilor variază între 7 000 t/an și 450 000 t/an clorură de vinil.

b. **Procedeul PPG Industries**

Acest procedeu permite obținerea clorurii de vinil din etilenă, oxigen, clor și acid clorhidric. Procedeul poate fi dimensionat industrial în mod echilibrat ca să rezulte ca produs finit numai clorura de vinil monomer, iar acidul clorhidric rezultat de la cracarea dicloretanului să fie integral reciclat la oxiclorurarea fără adaos din exterior de acid clorhidric.

De asemenea el poate fi dimensionat pentru obținerea simultană cu clorura de vinil și a dicloretanului și a acidului clorhidric.

Într-o dimensionare echilibrată, dicloretanul se obține în paralel atît prin clorurarea directă a etilenei, cît și prin oxiclorurare.

În clorurarea directă dicloretanul se formează prin adiția clorului la etilenă în fază lichidă ca și în procedeul descris anterior.

În oxiclorurare, formarea dicloretanului decurge în faza de vapori în prezența unui catalizator propriu. Căldura de reacție este recuperată sub formă de abur de înaltă presiune.

Datorită folosirii oxigenului în procesul de oxiclorurare și a alegerii judicioase a materialelor de execuție a utilajelor, faza de oxiclorurare decurge într-o singură linie tehnologică de mare productivitate, la presiuni moderate, în condiții total lipsite de coroziune, și cu randamente mari.

Dicloretanul brut rezultat atît din clorurarea directă a etilenei, cît și din oxiclorurarea, amestecat cu dicloretanul reciclat de la cracare este purificat prin distilare.

Clorura de vinil monomer rezultă prin cracarea termică a dicloretanului. După răcirea produselor de reacție, acidul clorhidric gaz este reciclat la instalația de oxiclorurare, iar din fracțiunea lichidă rezultată după condensarea produselor de reacție, clorura de vinil de înaltă puritate este separată prin distilare de dicloretanul nedescompus, care este trimis la instalația de purificare a dicloretanului și apoi reintrodus în instalația de piroliză.

Procedeul este în întregime automatizat și se afirmă că prezintă costuri reduse. El este aplicat industrial în instalații amplasate în S.U.A., Japonia și Europa avînd o capacitate totală de producție de 2,6 mil. t/an dicloretan și 1,65 mil. t/an clorură de vinil monomer.

c. **Procedeul BF Goodrich**

Acest procedeu permite obținerea clorurii de vinil monomer din etilenă și clor cu formarea ca intermediar sau/și coprodus a dicloretanului.

Ca și în celelalte două procedee descrise anterior, dicloretanul se obține în paralel atît prin clorurarea directă a etilenei, cît și prin oxiclorurarea etilenei cu oxigen și acid clorhidric. În ceea ce privește procesul de clorurare directă, autorii procedeului susțin că în comparație cu procedeele convenționale de clorurare directă, procedeul Goodrich are performanțe deosebite în ceea ce privește consumul de utilități.

Dicloretanul rezultat din ambele procede împreună cu cel reciclat de la cuptorul de piroliză este supus unei purificări prin distilare și apoi unei pirolize pentru obținerea clorurii de vinil monomer. Aceasta rezultă în urma purificării clorurii de vinil brute rezultate de la piroliza dicloretanului. Procedeul deține tehnologii corespunzătoare atît pentru tratarea apelor reziduale, cît și pentru incinerarea gazelor reziduale. Procedeul este aplicat industrial în 36 de instalații cu următoarele capacități de producție totale anuale, în t/an:

— dicloretan prin oxiclorurare	6 294 000
— dicloretan prin clorurare directă	1 940 000
— clorură de vinil monomer	5 410 000

Instalațiile variază din punct de vedere al capacității de producție între 15 000 și 480 000 t/an clorură de vinil.

(Hydroc. Proc. nr. 21/1981)

M.L.

Continuare în nr. 1/1983

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Servici.l export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

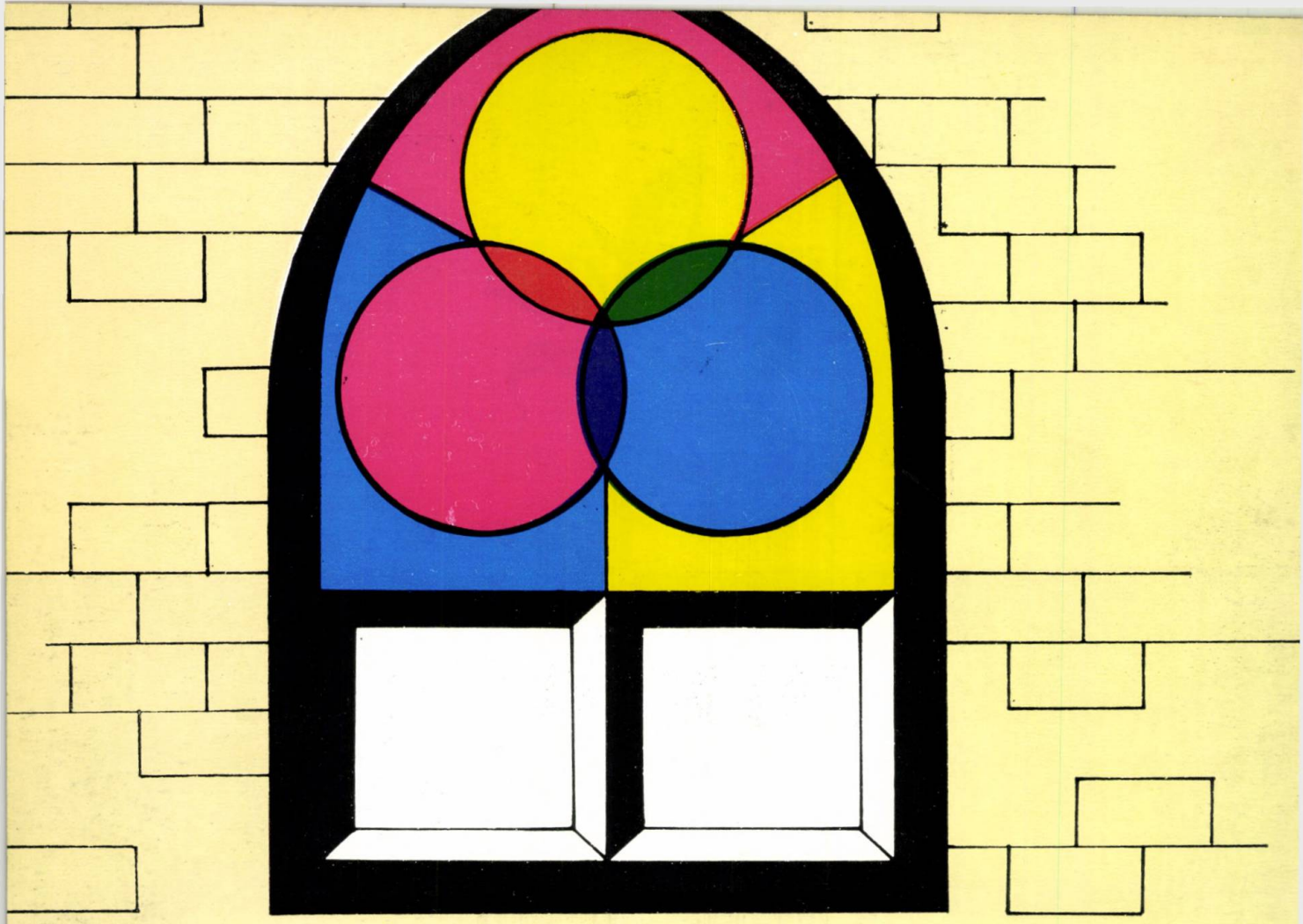
- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

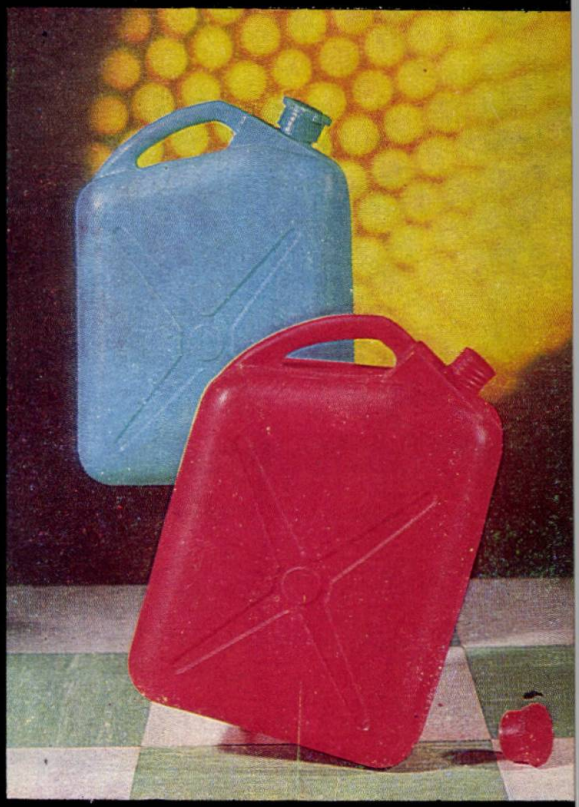
THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH
CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51 • Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74 • Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — Romania

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*



Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B. 1-74

THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Braşov

a large assortment of

ORIGINAL COSMETICS

GEROVITAL H_3
PELL·AMAR
PELOX
· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

OTHER COSMETIC PRODUCTS

lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

PERFUMERY PRODUCTS

· Cologne water
· toilet water
· perfumes

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT ◇ 10, Republicii Blvd.; P.O.B.: 1—74; Telex: 011184 and 011185; Telephone: 15 60 51
Cables: CHIMIMPORTEXPORT ◇ Bucharest — ROMANIA

a reliable business partner:

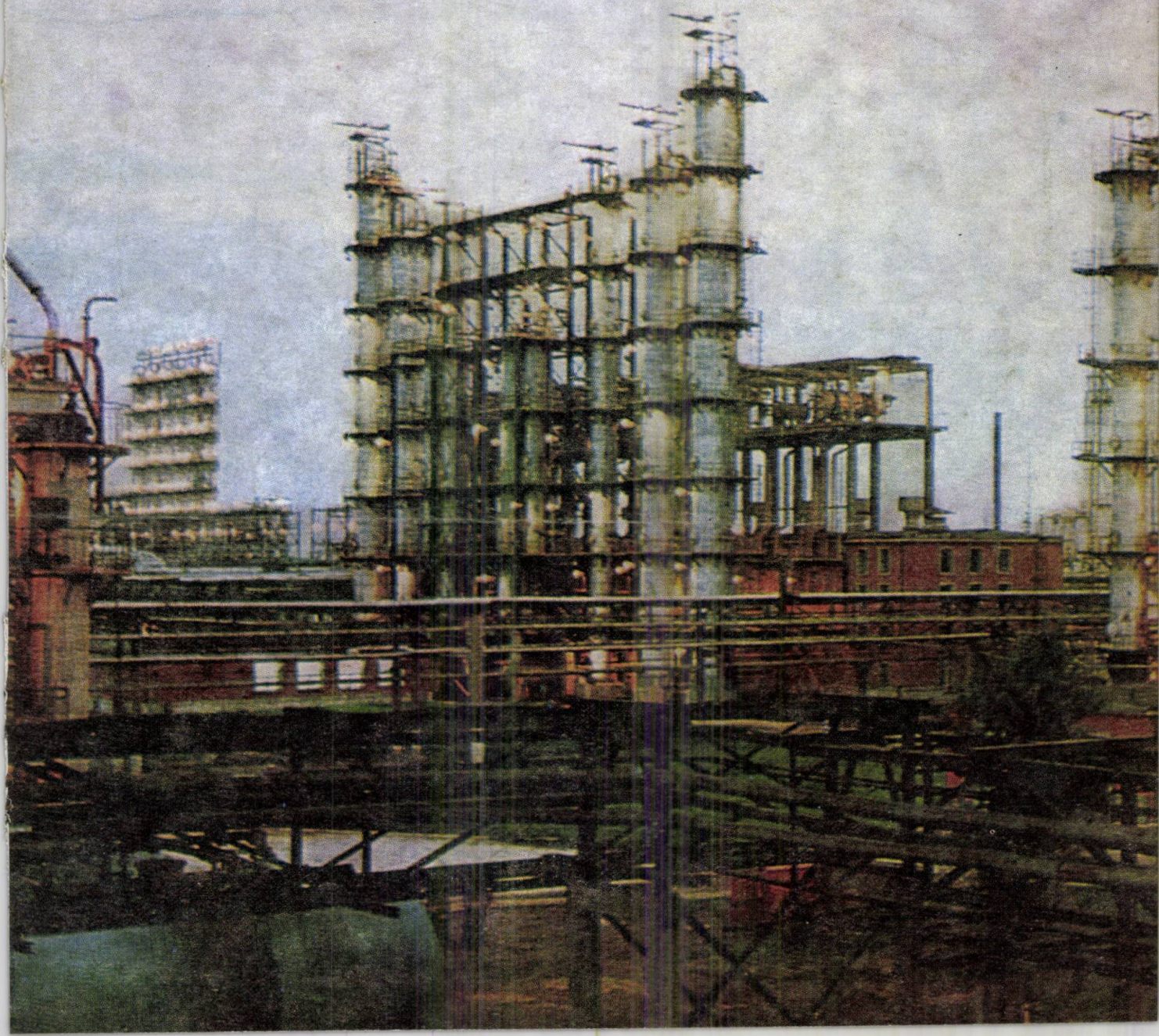
ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 110 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT–IMPORT



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R